

SINTERVERHALTEN UND
ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
VON NEODYM DOTIERTER
BLEIZIRKONAT-TITANAT-KERAMIK,
HERGESTELLT NACH DEM
MIXED-OXIDE-VERFAHREN

Der Technischen Fakultät
Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Wolfgang Roßner

Erlangen 1985

SINTERVERHALTEN UND
ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
VON NIOXYM DOTIERTER
BLEIZIRKONAT-TITANAT-KERAMIK,
HERGESTELLT NACH DEM
MIXED-OXIDE-VERFAHREN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

SINTERVERHALTEN UND ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN VON NEODYM DOTIERTER BLEIZIRKONAT-TITANAT-KERAMIK, HERGESTELLT NACH DEM MIXED-OXIDE-VERFAHREN

Der Technischen Fakultät
Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Wolfgang Roßner

Erlangen 1985

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung : 6. November 1984
Tag der Promotion : 1. Februar 1985
Dekan : Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter
Berichterstatter : Prof. Dr. G. Tomandl
Prof. Dr. K.-H. Zschauer

Inhaltsverzeichnis :

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. GRUNDLAGEN	4
2.1. THEORIE DES SINTERNS	4
2.1.1. Definition und Beschreibung	4
2.1.2. Theoretische Beschreibung des Verdichtungsprozesses	7
2.1.3. Statistische Theorie des Kornwachstums	9
2.1.3.1. Kornwachstum ohne Dotierungszusätze	11
2.1.3.2. Kornwachstum mit Dotierungszusätzen	17
2.2. BLEIZIRKONAT-TITANAT-(PZT)-KERAMIK	22
2.2.1. Strukturelle Eigenschaften	22
2.2.2. Piezoelektrische Eigenschaften	25
2.2.3. Sintern von PZT	30
3. EXPERIMENTELLE METHODEN	34
3.1. PRÄPARATION DER PZT-KERAMIK	34
3.1.1. Rohstoffe	34
3.1.2. Pulveraufbereitung	37
3.1.3. Formgebung	39
3.1.4. Sinterbrand	41
3.2. DILATOMETRIE	42
3.2.1. Dilatometersystem	42
3.2.2. Auswerteverfahren	45
3.2.3. Experimentelle Besonderheiten für PZT	47

3.3.	ANALYSE DES MIKROGEFÜGES	49
3.3.1.	Gefügepräparation	49
3.3.2.	Gefügeauswertung	49
3.4.	BESTIMMUNG DER ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN	52
3.4.1.	Probenvorbereitung	52
3.4.2.	Meßmethoden	53
4.	ERGEBNISSE	55
4.1.	PULVERCHARAKTERISIERUNG	55
4.1.1.	Chemische Zusammensetzung	55
4.1.2.	Partikelgrößenverteilung	55
4.1.3.	Phasenbestand	55
4.2.	UNTERSUCHUNG DES SCHWINDUNGSVERHALTENS	60
4.2.1.	Einfluß des Phasenbestandes	61
4.2.2.	Einfluß des PbO-Gehaltes	63
4.2.3.	Einfluß der Nd_2O_3 -Konzentration	67
4.3.	UNTERSUCHUNGEN ZUM KORNWACHSTUM	71
4.3.1.	Einfluß der Nd_2O_3 -Konzentration	71
4.3.2.	Anwendung der statistischen Kornwachstumstheorie	75
4.3.3.	Kontrolle des PbO-Gehaltes	83
4.4.	UNTERSUCHUNG DER ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN	87
4.4.1.	Einfluß der Sinterbedingungen	87
4.4.2.	Einfluß der Nd_2O_3 -Konzentration	90

5.	DISKUSSION	94
5.1	VERDICHTUNGSPROZESS	94
5.2.	KORNWACHSTUMSPROZESS	97
5.3.	AUSBILDUNG DER ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN	100
5.4.	WIRKUNGSWEISE DER NEODYM-DOTIERUNG	102
6.	ZUSAMMENFASSUNG	104
7.	VARIABLENLISTE	107
8.	LITERATURVERZEICHNIS	110

1. Einleitung

Bereits 1880 berichteten die Brüder J. und P. Curie über den piezoelektrischen Effekt - das Vermögen eines Kristalls auf mechanischen Druck mit elektrischer Spannung zu reagieren /1/. Doch erst mit der Entdeckung des Phänomens der Ferroelektrizität durch Valasek (1921) /2/ und der Entwicklung der ferroelektrischen Bariumtitanate (1941) und Bleizirkonat-Titanate (1952) wurde der Weg für eine technische Nutzung des Piezoeffektes geebnet.

Piezoelektrische Materialien werden heute vorwiegend in polykristalliner Form, als Keramik, hergestellt. Der keramische Herstellungsprozeß bietet ein einfaches und kostengünstiges Verfahren und erlaubt eine nahezu beliebige Formgebung der Piezoelemente. Den wichtigsten Vertreter dieser sog. Piezokeramiken stellt das Bleizirkonat-Titanat (PZT) dar, das sich durch eine außerordentlich hohe Dielektrizitätskonstante und große und stabile Piezoeffekte auszeichnet. Aufgrund der Variationsbreite seiner Eigenschaften eröffnet sich für die PZT-Keramik eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten, die an einigen Beispielen in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Die piezoelektrischen Bauelemente werden als elektromechanische Wandler zur Umsetzung von elektrischer in mechanische Energie oder umgekehrt eingesetzt. Je nach Anwendungsfall müssen die im Vordergrund stehenden Materialkenngrößen optimiert werden.

Dielektrizitätskonstante, elektromechanischer Kopplungsfaktor, Temperaturkoeffizienten u.s.w. werden dabei nicht allein von der chemischen Zusammensetzung bestimmt, sondern hängen zusätzlich vom Mikrogefüge der PZT-Keramik ab. Korngröße und Porosität, sowie Homogenität, sind deshalb bedeutende Merkmale piezoelektrischer Keramik. Sie sind das

Resultat von Verdichtung und Kornwachstum während des Sinterbrandes. Für die Optimierung und Qualitätssicherung ist deshalb ein umfassendes Verständnis der Sintermechanismen notwendig, um eine gezielte Steuerung der Gefügeentwicklung zu ermöglichen.

Tabelle 1: Anwendungsbeispiele piezokeramischer Bauelemente /3/.

Anwendungsfeld	Einsatzmöglichkeit	Kenngröße
Antriebe und Bimorphelemente	Tintenstrahldrucker Mikropumpen Feinstjustierelemente Herzschriltmacher Relais Tasten Aktuatoren Tongebcr Luftultraschallgeber Hochtonlautsprecher Schaltwerke	hohe Ladungskonstante d
Sensoren	Kraft/Druck Beschleunigung/Unwucht Mikrofon Geofon Körperschall Ultraschall	hohe Spannungskonstante g
Hochspannungserzeugung	Zündung von Gasen und Feststoffen Piezotransformatoren	hohe Ladungs- und hohe Spannungskonstante
Ultraschallgeneratoren	Sonartechnik Reinigung Bearbeitung Folienschweißen Flüssigkeitzerstreuung Materialprüfung Zahnsteinentferner Diagnostik	hoher Kopplungsfaktor, geringe elektrische und mechanische Verluste
Wandler und Resonatoren	Elektromechanische Filter Oszillatoren Filter Frequenzdiskriminatoren	hohe mechanische Güte hohe Zeitstabilität von Resonanzfrequenz u. Kopplungsfaktor
Scherwandler	Verzögerungsleitungen	eng tolerierte Temperaturkoeffizienten

Das Sintern von PZT wurde zwar schon vielfach untersucht /32-42/, doch existiert bislang noch keine umfassende und befriedigende Modellvorstellung der ablaufenden Sintervor-

gänge. Dies liegt an der komplexen Natur der Sinterprozesse in PZT und an der Vielfalt der Dotierungszusätze, verbunden mit den Einflüssen der Herstellungsverfahren. Einen neuen Beitrag zur Aufklärung der Sintermechanismen von PZT soll die vorliegende Arbeit mit der nachfolgenden Zielsetzung leisten:

Das Sinterverhalten Nd-dotierter PZT-Pulver mit Zusammensetzungen nahe der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal, wie sie für die industrielle Fertigung eingesetzt werden, soll anhand des Verdichtungsprozesses und des Kornwachstums charakterisiert werden. Die Verdichtung wird mit Hilfe eines computergesteuerten Dilatometers durch die kontinuierliche Messung der linearen Schwindung analysiert. Das Kornwachstum soll mit der von H. J. Oel und G. Tomandl /11-15/ entwickelten, statistischen Theorie des Sinterns beschrieben und interpretiert werden, wobei diese Theorie erstmals auf ein komplexes Stoffsystem einschließlich Dotierung angewandt wird. Insbesondere soll der Einfluß der Konzentration der Nd-Dotierung auf Verdichtung und Kornwachstum untersucht werden. Von anwendungsorientiertem Interesse ist abschließend die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Dotierung, dem Mikrogefüge und den dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der PZT-Keramik.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden im Hinblick auf die bearbeitete Problematik die theoretischen Grundlagen gemäß dem heutigen Kenntnisstand dargestellt; einerseits die Theorie des Sinterns in der Keramik, insbesondere die von H. J. Oel und G. Tomandl entwickelte, statistische Kornwachstumstheorie /11-15/ und andererseits die charakteristischen Eigenschaften von PZT-Keramik einschließlich des Sinterns von Bleizirkonat-Titanat.

2.1. Theorie des Sinterns

Das Sintern - das "Brennen" eines keramischen Rohscherbens - wird seit Jahrtausenden empirisch zufriedenstellend beherrscht. Doch mit den steigenden technischen Anforderungen an die Eigenschaften der keramischen Materialien setzte in den letzten 50 Jahren die wissenschaftliche Erforschung des Sinterprozesses ein. Die Theorie des Sinterns soll die Mechanismen für den Materialtransport beim Sintern und die Einflüsse der wichtigsten Parameter - Sintertemperatur Sinterdauer und Teilchengröße - möglichst quantitativ beschreiben.

2.1.1. Definition und Beschreibung

Der Sinterbrand stellt den wesentlichen Fertigungsschritt der keramischen Technologie dar, da er den eigentlichen Werkstoff "Keramik" hervorbringt. Hierbei wird der zunächst poröse und brüchige Rohling (Pulverkörper) in einen kompakten und stabilen Festkörper überführt. In diesem Sinne kann unter dem Begriff "Sintern" die Verfestigung eines Pulvers unter Hitzeeinwirkung ohne vollständiges Aufschmelzen aller Komponenten verstanden werden.

Während der thermischen Aktivierung beim Sintern kann je

nach Stoffsystem eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Reaktionen ablaufen, z.B. Phasenumwandlungen, Zersetzungen, Festkörperreaktionen, Redox-Reaktionen, Reaktionen mit Schmelzen und Gasen. Die beiden Hauptprozesse des Sinterns stellen jedoch die VERDICHTUNG und das KORNWACHSTUM dar, die die Gefügestruktur bestimmen.

Der zeitliche Ablauf des Sinterns wird hinsichtlich Verdichtung und Kristallit(Korn)wachstum in einzelne Stadien eingeteilt (Abb. 1).

FRÜHBEREICH	HAUPTBEREICH		SPÄTBEREICH
INITIAL-	INTERMEDIATE-	FINAL STAGE	
SPANNUNGEN, GITTERFEHLER MATERIALBRÜCKEN (SINTER- HALS) UMRÜNDUNGSVORGÄNGE	POREN- ISOLATION POREN- SCHRUMPUNG	KRISTALLIT- WACHSTUM	PARASITÄRES PORENWACHSTUM RIESENKORN- WACHSTUM (ANOMAL)

\ THEORETISCH HINREICHEND
 / BESCHREIBBAR

Abb. 1: Sinterstadien nach /4/

In den Sinterstadien sind im Falle des Sinterns ohne Schmelzphase folgende Vorgänge zu erwarten /4/:

- Frühbereich: Innere mechanische Spannungen des Rohlings werden abgebaut und Gitterimperfectionen ins thermodynamische Gleichgewicht überführt. Kristallite (Körner) und Pulverpartikel bilden Materialbrücken (Sinterhalswachstum) aus, die zu einer Anfangsverdichtung führen. Es liegt nur offener Porenraum vor.
- Hauptbereich: Die Porenoberfläche rundet sich ab und aus den Porenkanälen isolieren sich Einzelporen, die durch Diffusion weiter schrumpfen. Am Ende dieses sog. Hauptverdichtungsintervalles liegt eine geringe und geschlossene Porosität vor. Das Kristallitwachstum setzt ein und führt zu einer zunehmenden Vergrößerung des Gefüges.
- Spätbereich: Es kann zusätzlich parasitäres Porenwachstum (einzelne Poren wachsen nach dem Prinzip der Ostwaldreifung) und/oder Riesenkorngwachstum (anomales Korngwachstum aufgrund von Wachstumsvorteilen einzelner Kristallite) auftreten. Beide Effekte führen zu Gefügeinhomogenitäten und sind unerwünscht.

Bei der Gegenwart von Schmelzphasen ist die Anfangsverdichtung des Frühbereiches meist auf Umordnungsvorgänge (Pulverpartikel ordnen sich zu höherer Packungsdichte) zurückzuführen. Von der angegebenen Klassifizierung weicht die englische Bezeichnungsweise "intermediate-" (Zwischen-) und "final stage" (Endbereich), die dem Hauptbereich in etwa entsprechen,

insofern ab, als die Anomalien des Spätbereiches ausgeklammert bleiben (Abb.1).

Die quantitative Beschreibung dieser Sintervorgänge scheitert vielfach an der Problematik einer exakten mathematischen Wiedergabe der Verhältnisse von Pulver, Rohling und Keramik. Bislang ist neben dem Sinterhalswachstum des Frühbereiches nur der in Abb. 1 gezeigte Bereich zwischen Haupt- und Endstadium hinreichend beschrieben. Die Modellversuche (Draht- und Kugelmodelle) von Kuczynski /5/ haben einen entscheidenden Beitrag zum phänomenologischen Verständnis des Sinterns geliefert. Die daraus resultierenden quantitativen Beschreibungen (Kingery /6/, Coble /7/ et al.) lassen sich jedoch nur unzureichend auf das Sintern realer Pulver übertragen. Man ist deshalb bemüht, die theoretischen Ansätze auf reale Pulver zu erweitern (z.B. /8/). H. J. Oel und G. Tomandl entwickelten eine sog. "statistische Theorie des Sinterns", die auf den Arbeiten von C. Wagner /9/ und I. M. Lifshitz /10/ basiert. In dieser Theorie werden die Veränderungen der Größenverteilungen von Poren und Kristalliten während des Sinterns erstmals quantitativ zufriedenstellend beschrieben. Die darin enthaltene Theorie des Kristallitwachstums wird für den Endbereich (final stage) des Sinterns auf das in dieser Arbeit untersuchte PZT-Material übertragen.

2.1.2 Theoretische Beschreibung des Verdichtungsprozesses

Beim Sintern wird während des Verdichtungsprozesses die hohe Porosität des Rohlings (30-50%) erheblich, gelegentlich sogar vollständig (0-10%) eliminiert. Dies kann makroskopisch am allseitigen Schwinden des Formkörpers beobachtet werden.

Die Triebkraft der Verdichtung wird von der Änderung der freien Enthalpie dG durch die Verringerung der Oberfläche dF gebildet.

(1)

$$dG = \gamma_F dF$$

γ_F = spez. Oberflächen-
energie

Es werden energiereiche Fest-Gas-Grenzflächen in energieärmere Fest-Fest-Grenzflächen umgewandelt. Der dafür notwendige Materialtransport, gleichbedeutend mit einem entgegengerichteten Leerstellentransport, wird im mikroskopischen Bereich durch die Enthalpieunterschiede gekrümmter Oberflächen (Kelvin-Gleichung) gesteuert. Die Transportmechanismen hängen vom Stoffsystem und von der Sinterführung ab.

Beim Sintern fester, kristalliner Phasen können Volumen- (Gitter), Korngrenzen- und Oberflächendiffusion zu einer Verdichtung, d.h. zu einer Annäherung der Kristallitschwerpunkte, führen (Abb. 2). Die Diffusion von Leerstellen mit Poren als Quellen und Korngrenzen oder Oberflächen als Senken führt zu einer Verringerung der Poren in Anzahl und Größe. Dagegen trägt der Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus nicht zur Verdichtung bei. Dabei wird Material von Orten hohem Dampfdrucks (hohe Krümmung) zu Orten geringen Dampfdrucks (kleine Krümmung) transferiert und nur die Porenform verändert.

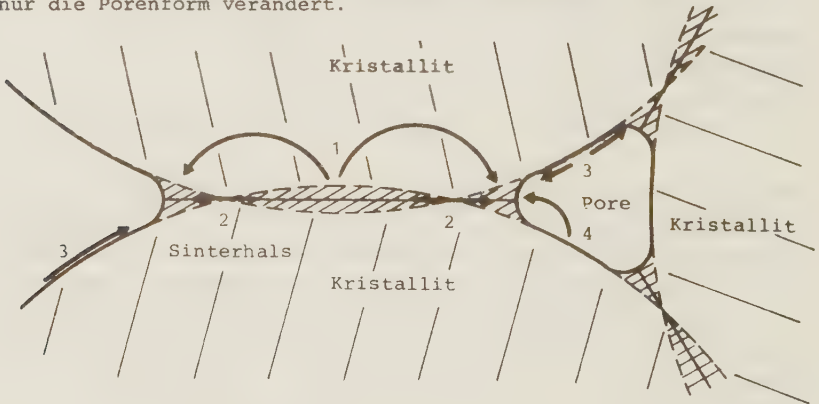


Abb. 2: Transportmechanismen der Verdichtung am Beispiel zusammensinternder Kugeln (1: Volumen-, 2: Korngrenzen-, 3: Oberflächendiffusion, 4: Verdampfung und Kondensation)

Häufig treten beim Sintern flüssige Phasen (Schmelzen) auf, deren Wechselwirkung mit der kristallinen Phase (Benetzbarkeit, Löslichkeit) grundsätzliche Veränderungen mit sich bringt. Im Frühbereich lösen Schmelzphasen vielfach eine Umordnungsreaktion aus, d.h. eine Umlagerung der Feststoffpartikel zu einer höheren Raumerfüllung. Diese Partikelbewegungen werden durch viskoses Fließen zäher Schmelzen oder den Kapillardruck gut benetzender Schmelzen verursacht. Besitzt die Schmelzphase eine nicht geringe Löslichkeit des Feststoffes, so wird der wesentliche Teil des Sinterprozesses vom sog. Lösungs-Wiederausscheidungs-Mechanismus bestimmt. Aufgrund der Abhängigkeit des Lösungsdruckes von der Krümmung der Fest-Flüssig-Grenzfläche wird der Feststoff an den Partikelkontakten (Ort hoher Krümmung) gelöst und an weniger gekrümmten Flächen abgeschieden.

Neben dieser phänomenologischen Übersicht existieren zu den einzelnen Mechanismen auch quantitative Beschreibungen der Kinetik. Sie bauen jedoch meist auf das Sinterhalswachstum des Frühbereichs auf /6-8/. Die statistische Sinterkinetik von H. J. Oel und G. Tomandl /11, 12/ beinhaltet eine Ableitung der Kinetik der Porenschrumpfung mit Hilfe von Porengrößenverteilungen, die allerdings auf den Hauptbereich nach erfolgter "Porenisolation" beschränkt bleibt. Die bestehenden Theorien sind deshalb kaum in der Lage, die Gesamtheit der Verdichtung hinreichend zu beschreiben, zumal eine Überlagerung verschiedener Mechanismen zu erwarten ist. Im folgenden stand deshalb eine qualitative Deutung der Verdichtungsprozesse beim Sintern von PZT im Vordergrund.

2.1.3. Statistische Theorie des Kornwachstums

Neben der Verdichtung setzt im Verlauf der Temperaturerhöhung beim Sintern eine Vergrößerung des Kristallitgefüges durch normales oder anomales Kornwachstum ein. Bei normalem Kornwachstum wächst die mittlere Kristallit-(Korn)-Größe

kontinuierlich, wobei stets eine monomodale Häufigkeitsverteilung der Kristallitgrößen vorliegt. Im Falle des anomalen Kornwachstums besitzen einige Kristallite einen Wachstumsvorteil, wobei im Übergangsbereich vom feinkörnigen zum grobkörnigen Gefüge eine bimodale Korngrößenverteilung auftritt.

Der Enthalpiegewinn dG durch die Verringerung der Korn-
grenzfläche dA bildet die treibende Kraft des Kornwachstums.

$$(2) \quad dG = \gamma_G dA \quad \gamma_G = \text{spez. Korngrenzflächen-energie}$$

Der Wachstumsmechanismus beruht in festen, kristallinen Phasen auf Volumen- oder Korngrenzendiffusion. Treten reaktive Schmelzphasen auf, so findet ein Lösungs-Wiederausscheidungs-Prozeß nach dem Prinzip der Ostwald-Reifung /9/ statt. Im allgemeinen erfolgt die quantitative Beschreibung des Kornwachstums durch das Potenzgesetz

$$(3) \quad \begin{aligned} \bar{D}^n - \bar{D}_0^n &= k t & k &= \text{Konstante} \\ \bar{D}_0 &= \bar{D} \quad (t = 0) & t &= \text{Zeit} \\ & & n &= \text{Wachstumsexponent} \end{aligned}$$

mit der Annahme einer stationären Korngrößenverteilung KGV (die mittlere Korngröße $\bar{D}$ beschreibt die Veränderungen der KGV vollständig). Nur den Wachstumsexponenten $n = 2$ und $n = 3$ liegen quantitative physikalische Ansätze zugrunde. Die experimentelle Überprüfung liefert meist davon abweichende Ergebnisse, die dann wiederum nur eine qualitative Interpretation z.B. bezüglich der Wirkung von Dotierungen, Verunreinigungen, Poren und sekundären Phasen zulassen.

Eine verbesserte quantitative Beschreibung des Kornwachstums mit Hilfe von Häufigkeitsverteilungen idealisierter, kugelförmiger Kristallite gibt H. J. Oel /11, 12/ im Rahmen seiner Sintertheorie. Die Kinetik des Kornwachstums wird

durch die Veränderungen der vollständigen Kristallitgrößenverteilungen ausgedrückt und nicht durch die mittlere Kristallitgröße allein. Der unmittelbare Zusammenhang zwischen Kristallitgrößenverteilung, Grenz-, Oberflächenenergie und Triebkraft erfordert diese Betrachtungsweise prinzipiell. Durch G. Tomandl /13,14/ wurden die mathematischen Ansätze von H.J. Oel fortgeführt, um theoretische Berechnungen der Entwicklung der Korngrößenverteilung während des Sinterns zu ermöglichen. Die Ergebnisse /13, 14/ zeigten, daß entgegen der Annahme der allgemeinen Potenzgesetze des Kornwachstums (Gl. 3), erst nach sehr langen Sinterdauern ein stationärer Zustand erreicht wird. Schließlich gelang es, die Theorie auf den Einfluß von Fremdatomen (Sinterhilfsmittel, Dotierungen, Verunreinigungen) zu erweitern /15/. Die häufig zu beobachtende Inhibitorwirkung, ausgelöst durch Sinterzusätze, kann damit erstmals quantitativ beschrieben werden. Da diese statistische Theorie bislang nur an einfachen oxidischen Systemen wie Al_2O_3 , MgO , ThO_2 und $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ überprüft wurde, sollte sie in der vorliegenden Arbeit auf das komplexe System des Nd-dotierten Bleizikonat-Titanats übertragen werden. Im folgenden werden die Grundzüge der theoretischen Ableitung der Wachstumsgleichungen dargestellt.

2.1.3.1. Kornwachstum ohne Dotierungszusätze

Die hier abgeleiteten Beziehungen gelten unter folgenden Annahmen:

- die Kristallite sind Polyeder, die durch Kugeln approximiert werden können,
- die Verdichtung ist soweit fortgeschritten, daß der Einfluß von Poren vernachlässigbar ist,
- es treten keine Flüssigphasen auf.

Zunächst werden zwei sich berührende Kugeln mit den Radien r und r_1 betrachtet und ein transferiertes Materialvolumen dV , das eine Veränderung der Kugelradien bewirkt:

$$(4) \quad dV = 4 \pi r^2 dr = -4 \pi r_1^2 dr_1$$

Die damit verknüpfte Änderung der Grenzfläche A (= Oberfläche) beider Kugeln

$$(5) \quad dA = 8\pi (r dr + r_1 dr_1)$$

führt zu einer Änderung der freien Enthalpie G . Aus Gl. (2) mit Gl. (4) und Gl. (5) folgt pro Mol Materialtransport:

$$(6) \quad \Delta G = 2\gamma_G V_m \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1} \right) \quad V_m = \text{Molvolumen}$$

von diesem "Zweiteilchenmodell" wird nun auf ein Modell für polykristallines Material übergegangen /4, 15/ (Abb. 3). Betrachtet wird eine Kugel mit Radius r , die von Kugeln mit verschiedenen Radien r_i umgeben ist. Der Materialfluß j des Kornwachstumsvorgangs zur Kugel mit dem Radius r entspricht dem, über die Kugeloberfläche pro Zeiteinheit aufgenommen Volumen $dV = d\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)$ und es gilt:

$$(7) \quad j = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} r^3 \right) = \frac{dr}{dt}$$

Dieser Fluß j ist der Änderung der freien Enthalpie proportional

$$(8) \quad j = \frac{dr}{dt} = -\mu_k \Delta G,$$

wobei μ_k als "Transportkonstante" die Bewegung der Ionen (Atome) über die Korngrenze beschreibt.

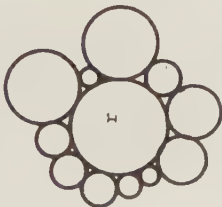
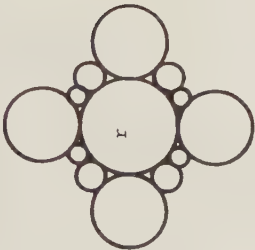
<u>Zwei-Teilchen-Modell :</u>	<u>Viel-Teilchen-Modell :</u>	<u>Viel-Teilchen-Modell :</u>
Kugel r in Kontakt mit Kugel r_1	jede Kugel r des Ensembles besitzt eine <u>andere</u> Kugel- umgebung $\{r_i$	jede Kugel r des Ensembles ist von der <u>gleichen</u> Kugel- radienverteilung $p(r_1)=p(r)$ umgeben
		
$\frac{dr}{dt} \sim \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right)$	$\frac{dr}{dt} \sim \frac{\sum r_i^2 \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right)}{\sum r_i}$	$\frac{dr}{dt} \sim \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right)$ $r_0 = \int_0^\infty r^2 p(r) dr / \int_0^\infty r p(r) dr$

Abb. 3: Modellvorstellung zum Kornwachstum in polykristallinen Festkörpern

Für das Wachstum einer Kugel mit Radius r , die sich mit der Kontaktfläche A_i mit den einzelnen Kugeln (Radius r_i) berührt, gilt dann:

$$(9) \quad \frac{dr}{dt} = C_k \frac{1}{A_t} \sum_i A_i \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right) \quad A_t = \text{Gesamtoberfläche der Kugel mit Radius } r$$

$$(10) \quad C_k = 2\mu_k \gamma_G V_m$$

C_k wird als Geschwindigkeitskoeffizient des Kornwachstums bezeichnet. Die Kristallite werden nun nicht mehr als Kugeln, sondern als Polyeder betrachtet, die von den Kontaktflächen A_i gebildet werden. Für regelmäßige Polyeder läßt sich Gl.(9) vereinfachen:

$$(11) \quad \frac{dr}{dt} = C_k \frac{\sum_i r_i^2 \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right)}{\sum_i r_i^2}$$

Mit der zusätzlichen Annahme, daß jede Kugel r von der gleichen Kugelradienverteilung $p(r,t)$ (,die während des Wachstums einer zeitlichen Veränderung unterliegt) umgeben ist, erhält man die endgültige Wachstumsbeziehung:

$$(12) \quad \frac{dr}{dt} (r,t) = C_k \left(\frac{1}{r_0(t)} - \frac{1}{r} \right)$$

$$\text{mit } r_0(t) = \frac{M'_2}{M'_1}$$

$$(13) \quad M'_n = \int_0^\infty r^n (p(r,t)) dr, \quad n\text{-tes Moment von } p(r,t). *$$

r_0 stellt einen Gleichgewichtsradius ($\frac{dr}{dt} = 0$) dar, der sich aus der Verteilungsfunktion $p(r,t)$ für einen speziellen Zeitpunkt t berechnen läßt. Die graphische Darstellung von Gl.(12) in Abb.4 zeigt somit eine "Momentaufnahme" der von den Kugelradien abhängigen Wachstumsgeschwindigkeit zur Zeit t .

* entspricht dem integralen Mittelwert von r^n , gewichtet mit der Verteilung $p(r,t)$

Zusätzlich gilt allgemein die sog. Kontinuitätsgleichung, die die Randbedingung der Volumen- und Massenkonstanz bereits enthält:

$$(14) \quad \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (p \frac{dr}{dt}) = 0$$

Gl. (12) und Gl. (14) stellen ein Differential-Integral-Gleichungssystem dar, das die Zeit- und Temperaturabhängigkeit ($C_k = C_k(T)$) des Kornwachstums beschreibt, jedoch numerisch nur mit einigem Aufwand /13/ lösbar ist. Analoge Wachstumsbeziehungen wurden auch von C. Wagner für die reaktionsbestimmte Ostwaldreifung /9/ und von M. Hillert /16/ für das Kornwachstum in Metallen erhalten, jedoch keiner experimentellen Prüfung unterzogen.

Für die Herleitung einer modifizierten Wachstumsbeziehung, die einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment ermöglicht, wird nun von den Kugelradien r auf Kugeldurchmesser D übergegangen. Aus Gl. (12) und Gl. (14) leitet Tomandl /13/ mit Hilfe der Momente M_n der Verteilungsfunktion $p(D, t)$ ab:

$$(15) \quad \frac{d}{dt} \frac{M_4}{M_3} = 4C_k \left(\frac{M_1}{M_2} - \frac{M_2}{M_3} \right)$$

und durch Integration von Gl. (15)

$$(16) \quad \frac{M_4}{M_3} (t) = \frac{M_4}{M_3} (t=0) + 4C_k \int_0^t \left(\frac{M_1}{M_2} - \frac{M_2}{M_3} \right) dt$$

$$\text{mit} \quad M_n = \int_0^\infty D^n p(D, t) dD$$

Zur experimentellen Überprüfung von Gl. (16) müssen nun die Kristallit- bzw. Kugeldurchmesserverteilungen zur Berechnung der Momente M_n aus den Gefügeanschliffen ermittelt werden. Die Analyse eines Gefügeanschliffes liefert jedoch nur eine Kreisdurchmesserverteilung $q(\delta, t)$ der Kugelanschnitte, die

wegen der statistischen Kugelanordnung nicht mit der wahren Kugeldurchmessererverteilung $p(D,t)$ identisch ist. Es besteht allerdings folgender Zusammenhang zwischen den Momenten R_n der Kreisdurchmessererverteilungen und den Momenten M_n der Kugeldurchmessererverteilungen /4/:

$$(17) \quad \frac{M_n}{M_1} = \frac{k_{i-1}}{k_{n-1}} \frac{R_{n-1}}{R_{i-1}} \quad \text{für } n, i \geq 0$$

$$\text{mit} \quad k_{-1} = \frac{\pi}{2} \quad k_n = \frac{\pi}{2(n+1) k_{n-1}},$$

und $R_n = \int_0^\infty \delta^n q(\delta, t) d\delta$

Die Substitution von M_n in Gl.(16) ergibt

$$(18) \quad \frac{R_3}{R_2}(t) = \frac{R_3}{R_2}(t=0) + 3C_{k_0} \int_0^t \left(\frac{3\pi^2}{32} \frac{R_0}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) dt.$$

Für einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist somit nur eine Bestimmung der Momente R_n der gemessenen Kreisdurchmessererverteilung $q(\delta, t)$ des Gefügeanschliffes notwendig. Die Auftragung von $R_3/R_2(t)$ gegen den integralen Ausdruck $\int_0^t \dots dt$ liefert eine Gerade mit der Steigung $3C_k$.

2.1.3.2 Kornwachstum mit Dotierungszusätzen

Für die Erweiterung der Theorie auf dotierte Systeme wird von folgenden Vorstellungen ausgegangen:

- Dotierungen mit Konzentrationen oberhalb der Löslichkeitsgrenze des Kristallvolumens werden an den Korngrenzen angereichert.
- Sie bilden dort Diffusionsbarrieren, die den Stofftransport über die Korngrenze behindern und zu einer Verringerung des Geschwindigkeitskoeffizienten C_k bzw. der Transportkonstanten μ_k führen.

Diese Inhibitorwirkung kann durch eine effektive, konzentrationsabhängige Korngrenzendicke b charakterisiert werden. Für die damit verknüpfte Reduzierung von C_k läßt sich schreiben

$$(19) \quad C_k = C_{k_0} f(b) \quad \text{mit } C_k = C_{k_0} \text{ für } b = 0,$$

wobei $f(b)$ eine monoton fallende Funktion darstellt.

Es wird nun angenommen, daß dieser Inhibitoreffekt mit wachsender effektiver Korngrenzendicke zunimmt. Da sich die Dotierung an der Oberfläche der idealisierten, kugelförmigen Kristallite befindet, muß die Korngrenzendicke b auch proportional dem Kugelradius r sein ($b \propto r$). G. Tomandl /15/ setzt deshalb an :

$$(20) \quad C_k = C_{k_0} \exp(-r/r_m) .$$

Somit gilt für das unbehinderte Wachstum

$$(21) \quad C_k = C_{k_0} \quad \text{für } r_m = \infty .$$

Der kritische Radius r_m stellt hierbei ein Maß für die Dotierungskonzentration c_{Dot} dar.

Bezüglich der Ausbildung von Korngrenzschichten durch wachstumsinduzierte Dotierungsanreicherung lassen sich zwei Extremfälle unterscheiden :

1. Die Diffusion der Dotierungsatome längs der Korngrenze ist schnell genug, um eine mittlere Konzentration an allen Korngrenzen einzustellen, die jedoch im Verlauf des Kornwachstums ansteigt; d.h. die Inhibitorwirkung ist für alle Kristallite aus der Verteilung $p(r,t)$ gleich.
Damit folgt aus Gl.(12)

$$(22) \quad \frac{dr}{dt} = C_{k_0} \exp(-2r_k(t)/r_m) \left(\frac{1}{r_0(t)} - \frac{1}{r} \right)$$

r_k entspricht einer mittleren Korngrenzendicke, für die aufgrund der Mittelung über die Kristallit-(Kugel)-Oberfläche gilt:

$$r_k(t) = \frac{M_3^i(t)}{M_2^i(t)} .$$

Das Verhalten der Verteilungen $p(r,t)$ entspricht dem Wachstum bei fehlender Dotierung, lediglich der zeitliche Verlauf wird wegen des steigenden $r_k(t)$ immer stärker gebremst (Abb.4,5a).

2. Die Diffusion der Dotierungsatome ist langsam, so daß sich die Konzentration an der Korngrenze entsprechend der Größe des angrenzenden Kristallites einstellt. Damit hängt die Inhibitorwirkung von der Kristallitgröße ab.
Aus Gl.(12) folgt:

$$(23) \quad \frac{dr}{dt} = C_{k_0} \frac{\sum_i r_i^2 \exp(-(r+r_i)/r_m) \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right)}{\sum_i r_i^2}$$

Dieses Verhalten führt zwar ebenso zu einem gebremsten zeitlichen Verlauf des Kornwachstums, allerdings werden große Kristallite stärker gebremst als kleine. Die

Wachstumsgeschwindigkeiten nehmen für größere Kristallite wieder ab, wie in Abb. 4 dargestellt. Dies hat eine zunehmende Verschmälerung der Verteilungsfunktion zur Folge (Abb.5b).

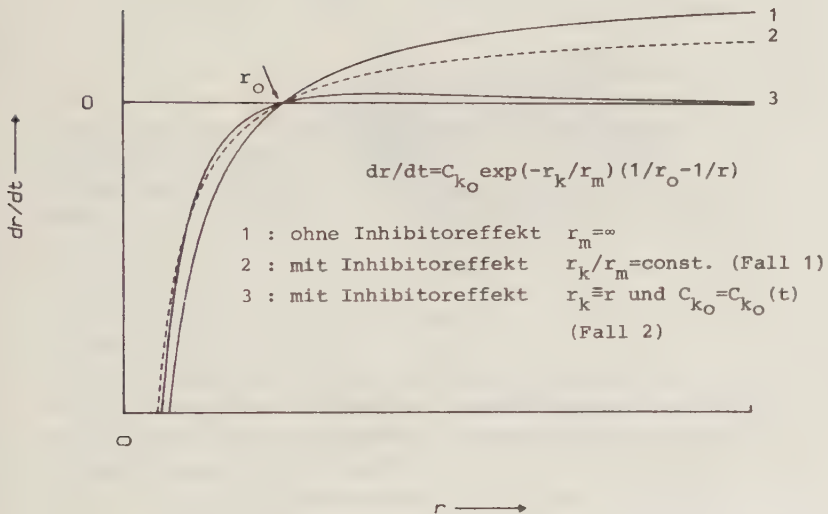


Abb.4 Wachstumsgeschwindigkeit $\frac{dr}{dt}$ als Funktion des Kristallitradius r für verschiedene Mechanismen

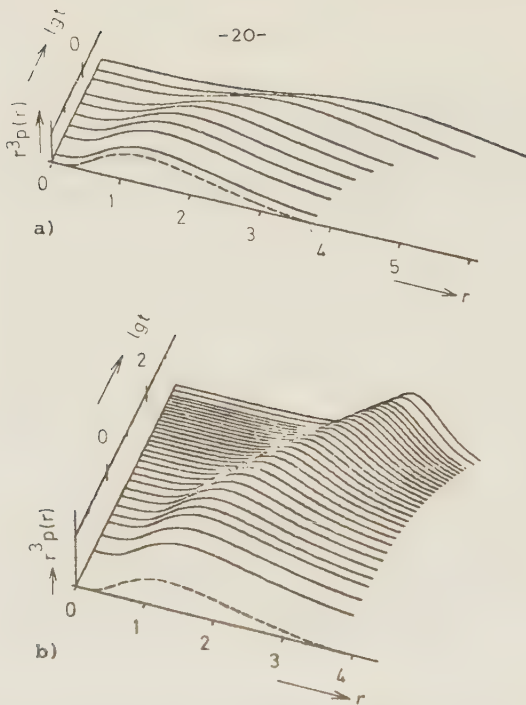


Abb. 5 : Theoretisch berechnete Häufigkeitsverteilungen
für Kristallwachstum a) ohne und b) mit
Inhibitoreffekt (Fall 2) /15/
($r^3 p(r)$ = Volumenhäufigkeitsverteilung)

Da letzteres beim Sintern von PZT nicht beobachtet werden konnte, galt es Fall 1 weiterzuentwickeln. Analog zur Herleitung in Kap. 2.1.2.1. wird wiederum von den Kugelradien r auf Kugeldurchmesser D übergegangen ($D_m = 2r_m$). Mit den Momenten M_n Gl.13 und der Kontinuitäts-gleichung Gl.14 ergibt sich aus Gl.22:

$$(24) \quad \frac{d}{dt} \frac{M_4}{M_3} = 4 C_{kO} \exp \left(-2 \frac{M_3}{M_2} / D_m \right) \left(\frac{M_1}{M_2} - \frac{M_2}{M_3} \right)$$

Durch Substitution von M_n mit Gl.17 und Integration folgt:

$$(25) \quad \frac{R_3}{R_2}(t) = \frac{R_3}{R_2}(t=0) + \\ + 3 C_{kO} \int_0^t \exp\left(-\frac{3\pi}{4} \frac{R_2}{R_1} \frac{R_2}{D_m}\right) \left(\frac{3\pi^2}{32} \frac{R_0}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right) dt$$

Wiederum liefert die Auftragung von $R_3/R_2(t)$ gegen den integralen Ausdruck einen linearen Zusammenhang mit der Steigung $3 C_k$. Der kritische Kristallitdurchmesser D_m läßt sich allerdings nicht experimentell ermitteln.

D_m wird durch Anpassung der experimentell gewonnenen Meßdaten an die theoretisch geforderte lineare Beziehung aus Gl. 25 bestimmt. Die Konzentrationsabhängigkeit von D_m ($\sim 1/c_{Dot}$) und anderweitige Vergleiche und Analysen können jedoch Aufschluß über die physikalische Relevanz der ermittelten D_m -Werte geben.

2.2. Bleizirkonat-Titanat-Keramik

Piezoelektrika ermöglichen die Umwandlung mechanischer Verformungskräfte in elektrische Signale und umgekehrt. Die wichtigsten piezoelektrischen Materialien werden auf der Basis des ferroelektrischen Stoffes Bleizirkonat-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ in polykristalliner Form als Keramik hergestellt.

2.2.1. Strukturelle Eigenschaften

Bleizirkonat-Titanat besitzt die für ABO_3 -Verbindungen typische Perowskit-Struktur, wobei die A-Plätze durch Pb-Ionen und die B-Plätze durch Zr bzw. Ti-Ionen besetzt werden (Abb.6a). Diese Kristallstruktur kann als ein dichtest gepacktes Sauerstoffgitter aufgefaßt werden, dessen Hohlräume durch Metallionen teilweise aufgefüllt sind.

Das PZT-Phasendiagramm zeigt zwischen den beiden Endgliedern, dem ferroelektrischen PbTiO_3 und dem antiferroelektrischen PbZrO_3 , eine lückenlose Mischkristallreihe (Abb.7). Oberhalb der sog. Curie-Temperatur T_C liegt eine kubische Struktur vor. Unterhalb T_C ist das Gitter je nach Zr/Ti-Verhältnis ($=\text{PbZrO}_3:\text{PbTiO}_3$) rhomboedrisch (FR) oder tetragonal (FT) verzerrt und wegen der damit verbundenen Trennung der Ladungsschwerpunkte des Anionen- und Kationenteilgitters (spontane Polarisation) ferroelektrisch (Abb.6b). (Auf der PbZrO_3 -reichen Seite existiert eine orthorhombische, antiferroelektrische Phase (A_0), die jedoch nicht näher betrachtet wird). Die technisch interessanten Zusammensetzungen liegen im Bereich der nahezu temperaturunabhängigen morphotropen

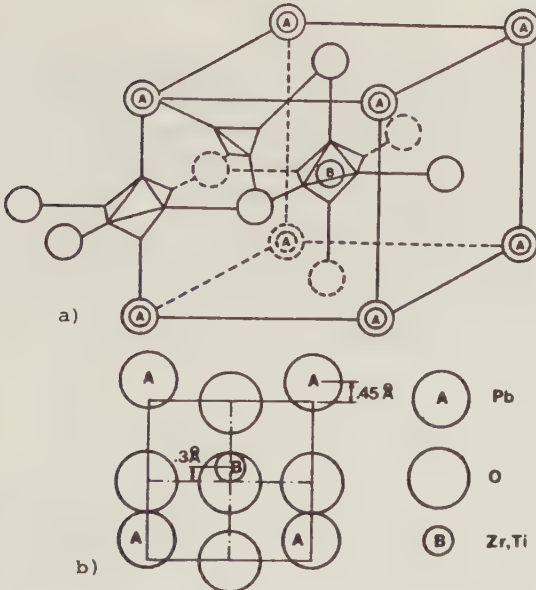


Abb. 6 : Elementarzelle der Perowskitstruktur ABO_3

a) $T > T_c$: kubisch, paraelektrisch

b) $T < T_c$: tetragonal, ferroelektrisch (Projektion)

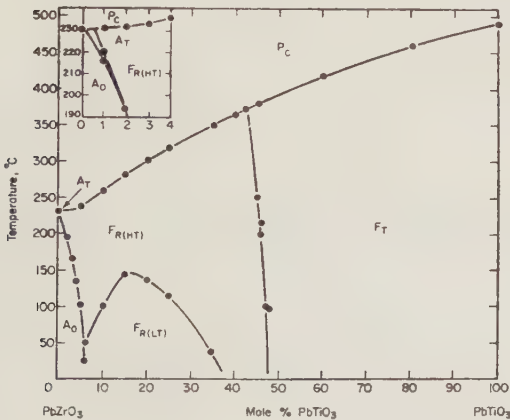


Abb. 7 : "Sub-Solidus" - Phasendiagramm $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ /17/

Phasengrenze, die tetragonale und rhomboedrische Phase voneinander trennt. In der Praxis zeigt sich, daß diese Phasengrenze nicht beliebig scharf ausfällt. Sie ist vielmehr von einem Koexistenzgebiet umgeben, in dem beide Phasen nebeneinander vorliegen /18-20 et al./ und dessen Breite von den Herstellungsbedingungen des PZT-Materials wesentlich abhängt. Als mögliche Ursachen hierfür werden Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung /21,22/ und innere Spannungen mechanischer und elektrischer Felder /24/ diskutiert.

Für die technische Anwendung wird das PZT stets mit Dotierungsoxiden versetzt. Man unterscheidet zwischen sog. Weichmachern (La,Nd,Nb,Ta,Sb,Bi,Th,W), die die Koerzitivfeldstärke herabsetzen, und sog. Härtern (Al,Sc, In,Fe,Ca,Ni,K,Cr,U,B), die eine Erhöhung der Koerzitivfeldstärke bewirken. Der Einbau dieser Dotierungskationen auf die Gitterplätze der PZT-Struktur hängt von der jeweiligen Ionenladung und -größe ab.

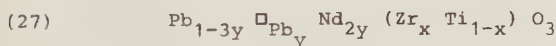
Tab. 2 : Ionenradien /58/

Element	Ladung	Radius ($\text{\AA}$)
Pb	+2	1.20
Zr	+4	.79
Ti	+4	.68
O	-2	1.32
Nd	+3	1.00

Bei der Dotierung mit Nd_2O_3 ist deshalb (vergl. Tab.2) mit einer Substitution des Pb^{2+} auf den A-Plätzen des Perowskit-Gitters zu rechnen. Dies bedingt jedoch wegen des Elektroneutralitätsprinzips einen Ausgleich der positiven Überschußladungen. Von den prinzipiellen Möglichkeiten eines solchen Ladungsausgleiches (z.B.: Reduktion des Ti^{4+} u. Zr^{4+} ; O^{2-} im Zwischengitter) wird die Bildung von Pb-Leerstellen $\square_{\text{Pb}}$ nach Gl.(26) wegen des hohen PbO-Dampfdruckes des PZT bevorzugt erfolgen.



Diese Überlegungen führen bei kleinen Nd_2O_3 -Gehalten y zu nachfolgender Summengleichung für Nd-dotiertes PZT, die im folgenden als Grundlage zur Berechnung der Rezepturansätze dient.



2.2.2. Piezoelektrische Eigenschaften

Einen Stoff nennt man piezoelektrisch, wenn seine elastische Deformation elektrische Oberflächenladungen erzeugt (direkt. Piezoeffekt) und wenn er umgekehrt durch ein elektrisches Feld eine Formänderung erfährt (indirekt. Piezoeffekt). Diese Erscheinungen sind an Kristalle mit vorwiegend heteropolarer Bindung und polarer Achse, d.h. fehlendem Inversionszentrum gebunden. Polykristalline Körper solcher Kristalle können wegen ihrer physikalischen Isotropie (Inversionszentrum!) nicht piezoelektrisch sein. Die

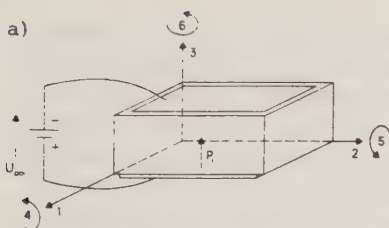
Anwendung von ferroelektrischen Substanzen (PZT, BaTiO₃...) bietet jedoch die Möglichkeit dem polykristallinen Material ebenfalls eine polare Achse aufzuprägen. Durch Polarisation dieser Ferroelektrika im elektrischen Feld erhalten die elektrischen Dipole eine Vorzugsrichtung und es entsteht eine sog. Piezokeramik.

Zur quantitativen Beschreibung der Eigenschaften dieser Piezokeramiken dienen die sog. piezoelektrischen Grundgleichungen, die die Verknüpfung der elektrischen und mechanischen Größen wiedergeben. Wegen der Richtungsabhängigkeit der Materialkonstanten müssen diese in Tensor- oder Matrizenform ausgedrückt werden. Eine der möglichen Darstellungsformen ist in Abb.8b aufgeführt; die Indices 1-6 der physikalischen Größen drücken die betrachtete Anregungs- bzw. Wirkungsrichtung aus entsprechend der in Abb.8a gegebenen Richtungsdefinition (3=Polarisationsrichtung=Richtung d. elektr. Feldstärke).

Zur Charakterisierung einer Piezokeramik wird häufig der elektromechanische Kopplungsfaktor k angegeben, der von den piezoelektrischen, dielektrischen und elastischen Konstanten abhängt. Für den planaren Kopplungsfaktor k_p der Radialschwingung einer dünnen Kermikscheibe (in Dickenrichtung gepolt) gilt /17/ :

$$(28) \quad k_p^2 = \frac{2d_{31}^2}{(s_{11}^E + s_{12}^E) \epsilon_{33}^T}$$

Das Quadrat des Kopplungsfaktors entspricht dem Verhältnis aus gespeicherter mechanischer Energie und Gesamtenergie (elektr. + mechan.) und stellt somit ein Maß für das elektromechanische Energieumwandlungsvermögen dar.



b)

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E \\ & & s_{44}^E \\ 0 & & s_{44}^E \\ & & 2(s_{11}^E - s_{12}^E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \epsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

S = Deformation

T = mechanische Spannung

D = dielektrische
Verschiebung

E = elektrische Feld-
stärke

s = Elastizitätskoeffizient

ϵ = Dielektrizitätskonstante

d = piezoelektrische Ladungs-
konstante

Abb. 8 : Piezoelektrische Grundgleichungen

a) Richtungsdefinition

b) Matrizenform des Gleichungssystems

In der vorliegenden Arbeit werden die "elektrischen" Eigenschaften der untersuchten PZT-Keramik anhand des Kopplungsfaktors k_p , der relativen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ und des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz $Tkf = (1/f')(\Delta f/\Delta T)$ charakterisiert ($f' = f(20^\circ\text{C})$). Die prinzipielle Abhängigkeit dieser Größen von der Mischkristallzusammensetzung ist in Korrelation zum Phasendiagramm in Abb. 9 am Beispiel eines Mn-dotierten PZT's aufgezeigt.

Die dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Eigenschaften und deren Temperaturkoeffizienten sind eng mit den ferroelektrischen Phasenübergängen verknüpft. Von besonderem technischen Interesse ist die morphotrope, rhomboedrisch-tetragonale Phasengrenze bei $x = .52$, da ϵ/ϵ_0 und k_p an dieser Stelle stark ausgeprägte Maxima zeigen. Die Ursachen hierfür sind in einer höheren Polarisierbarkeit nahe dieser Phasengrenze und in der Abhängigkeit der Einkristallkonstanten vom Zr/Ti-Verhältnis zu sehen und werden in /25/ näher diskutiert. Die Maxima von ϵ/ϵ_0 und k_p werden von einer charakteristischen Veränderung des Temperaturkoeffizienten Tkf begleitet. Der steile Abfall des Tkf in diesem Bereich wird von den Anomalien des Phasenüberganges rhomboedrisch-tetragonal verursacht /26/ und hängt bezüglich seiner Steilheit von der Breite des Koexistenzgebietes und damit von den Herstellungsbedingungen empfindlich ab /27/. Der Tkf eignet sich deshalb besonders, die Natur der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal zu charakterisieren.

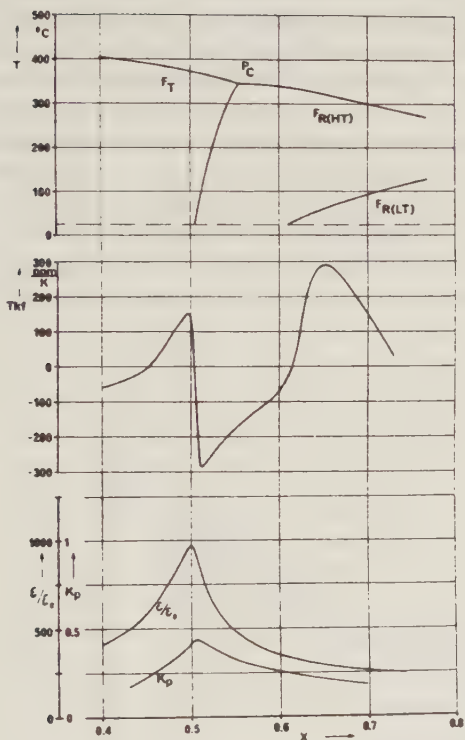


Abb. 9 : Phasendiagramm, Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz T_{kf} (für 20°C), relative Dielektrizitätskonstante ϵ/ϵ_0 und Kopplungsfaktor k_p für $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 4.5 \text{ mol-\% Mn}$ nach /25/

2.2.3 Sintern von Bleizirkonat-Titanat

Die Eigenschaften der PZT-Keramik werden nicht allein von der chemischen Zusammensetzung bestimmt, sondern hängen zusätzlich von der Gefügeausbildung während des Sinterns ab. Im allgemeinen liegen die Sintertemperaturen bei der industriellen PZT-Herstellung zwischen 1200°C und 1300°C (Ausnahmen bei speziellen Sintertechniken). Entsprechend dem "solidus-liquidus"-Phasendiagramm (Abb.10) wird das Sintern von Pulvern mit Zusammensetzungen um 55 mol-% PbZrO_3 durch eine Festkörperdiffusion gesteuert, wobei allerdings die Schmelzpunktniedrigung durch Dotierungen zu beachten bleibt.

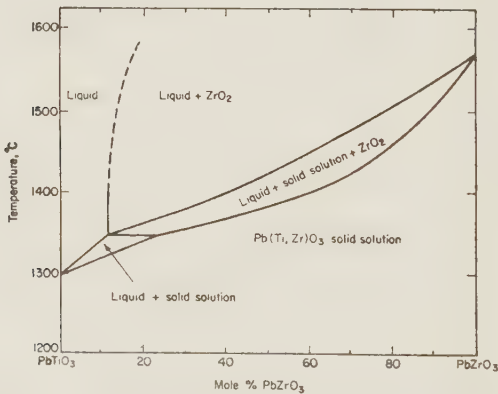


Abb. 10 : "solidus-liquidus"-Phasendiagramm PbTiO_3 - PbZrO_3 /30/

Besondere Sintermaßnahmen erfordert der hohe PbO -Dampfdruck des PZT (Abb.11), da eine PbO -Abdampfung die Stöchiometrie verändert und schließlich einen Zerfall des Mischkristalles

in ein TiO_2 -reicheres PZT und Zirkonoxid zur Folge hat. Um diesem Effekt vorzubeugen, kann PZT entweder in Gegenwart eines Materials mit höherem PbO-Dampfdruck gesintert werden (z.B. PbZrO_3 , Abb. 11), oder das PZT-Pulver wird vorab mit einem PbO-Überschuß versetzt.

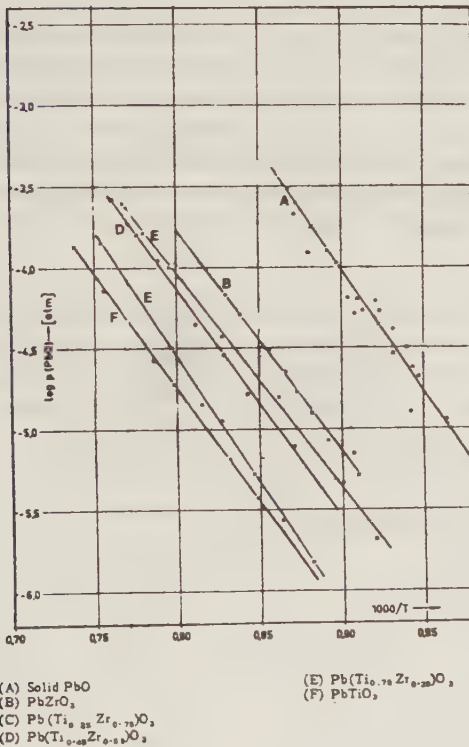


Abb. 11 : Temperaturabhängigkeit des PbO-Dampfdruckes im System $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ /28/

Im folgenden wurde die zweite Methode angewendet (3 Mol% PbO-Überschuß). Daher müssen die Verhältnisse des ternären Phasendiagrammes PbO-ZrO₂-TiO₂ in Abb. 12 beachtet werden. Unterhalb der Linie PT-PZ befindet sich das Einphasengebiet der PZT-Mischkristallreihe. Demzufolge ist der PZT-Mischkristall auch bei leicht unterstöchiometrischen PbO-Gehalten stabil; nach Jaffe /17/ kann der PbO-Gehalt zwischen 51 mol-% und 48 mol-% variieren. Unterschreitet der PbO-Gehalt die Grenze des Einphasengebietes, so liegt eine Phasenmischung von PZT mit ZrO₂ und/oder TiO₂ vor. Entsprechend Abb. 12 tritt auf der PbO-reichen Seite des Phasendiagrammes bei 1100°C neben PZT zusätzlich eine, wahrscheinlich PbO-reiche, Schmelzphase auf. Bei der Analyse des Sinterverhaltens von PZT-Pulvern mit PbO-Überschuß muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Kinetik der PbO-Abdampfung den PbO-Gehalt und Phasenbestand verändern kann.

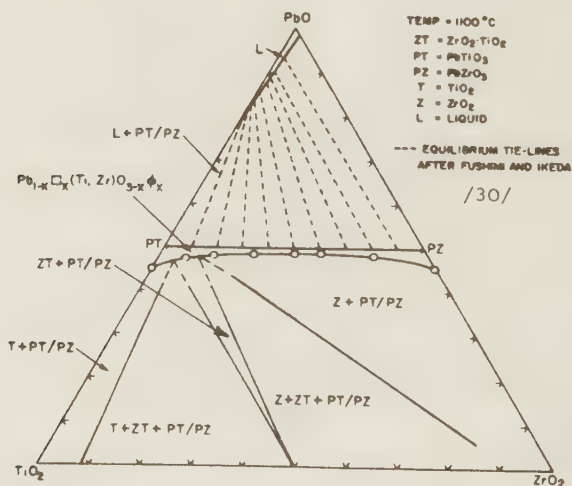


Abb. 12 : Isothermes, ternäres Zustandsdiagramm PbO-ZrO₂-TiO₂ bei 1100°C aus /29/ nach /30,31/

Die Sinterkinetik von PZT wurde bereits von einer Vielzahl von Autoren /32-42/ unter verschiedensten Aspekten (Dotierung, PbO-Gehalt, spezielle Sintermethoden usw.) untersucht. Dennoch existiert noch keine umfassende Beschreibung der Sintermechanismen. Dies mag sowohl in der komplexen Natur der Sintervorgänge des PZT-Materials liegen, als auch in der Vielfalt der untersuchten PZT-Dotierungssysteme und in der Wahl der experimentellen Parameter. Es besteht noch Unklarheit, ob die Verdichtung durch eine PbO-reiche Flüssigphase /32,40/ oder durch Leerstellendiffusion nach dem Coble-Modell /33,40/ gesteuert wird. In diesem Zusammenhang ist die Kontrolle des PbO-Gehaltes während der Sinterung von entscheidender Bedeutung /32/. Die kornwachstumshemmende Wirkung von Dotierungen wurde bereits früh erkannt /36,37/, doch existieren auch hier nur wenige Studien zur Kinetik des Kornwachstums /35,38,39/ und zur Interpretation der Dotierungseinflüsse /33/.

Die vorliegende Arbeit wurde deshalb mit der Zielsetzung angefertigt, das Sinterverhalten von Nd-dotiertem PZT (mit PbO-Überschuß) anhand des Verdichtungs- und Kornwachstumsprozesses zu charakterisieren und den Einfluß der Dotierungskonzentration aufzuklären.

3. Experimentelle Methoden

Die durchgeführten experimentellen Arbeiten umfassen die Präparationsverfahren zur Herstellung der PZT-Pulver und PZT-Keramik, sowie die Analysenverfahren zur Charakterisierung des Sinterverhaltens und der piezoelektrischen Eigenschaften.

3.1. Präparation der PZT-Keramik

Die Keramikproben wurden nach der Verfahrensweise der Oxidkeramik entsprechend dem Flußdiagramm in Abb. 13 hergestellt. Für die Pulveraufbereitung wurde eine Mixed-Oxide-Methode mit Naßmahlung und Reaktionsbrand eingesetzt.

3.1.1. Rohstoffe

Die Kenndaten der Rohstoffoxide sind entsprechend den Herstellerspezifikationen, ergänzt von eigenen Analysen, in Tab. 3 zusammengestellt. Bei der Auswahl der ZrO_2 - und TiO_2 -Pulver wurde besonders auf hohe Feinkörnigkeit und Reinheit geachtet, um eine ausreichende Reaktionsfähigkeit bei der PZT-Mischkristallbildung sicherzustellen und feinkörnige PZT-Pulver (hohe Sinterreaktivität) herstellen zu können. Das vergleichsweise grobe PbO -Pulver bereitet in diesem Zusammenhang wegen seiner großen "Reaktionsbeweglichkeit" (hoher Dampfdruck, niedriger Schmelzpunkt) keine Schwierigkeiten. Für das nur in geringen Konzentrationen eingesetzte Nd_2O_3 können Verunreinigungen vernachlässigt werden.

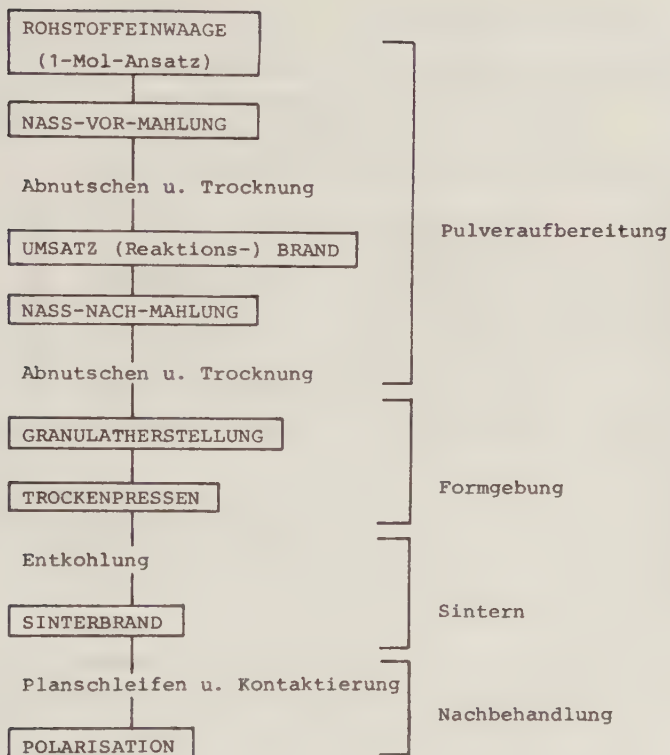


Abb. 13 : Flußdiagramm der PZT-Keramik-Herstellung

Tab. 3 : Kenndaten der Rohstoffoxide

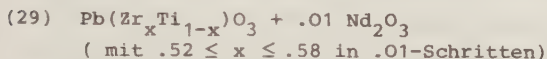
	Phys. Analyse		Chem. Analyse
	mittl. Partikel- größe μm	Spez.Oberfläche (BET) m^2/g	Verunreinigungen ppm
ZrO_2 (MEL, Electronic Grade E10)	2-3 (Coulter) 0.4 **	15-20 3.2 *	< 1400 SiO_2 < 1500 TiO_2 < 100 Fe_2O_3
TiO_2 reinst	0.2 **	6.2 *	* < 100 Al_2O_3 * < 100 Cr_2O_3 * < 20 Fe_2O_3 * < 200 Nb_2O_5 * < 100 ZrO_2
PbO (Merck, Art. 7401 p.a.)	19 **	0.033*	< 30 CuO < 40 Bi_2O_3 < 40 Fe_2O_3
Nd_2O_3 (Merck, Art. 12276)	0.20 **	5.9 *	* < 500 Sm_2O_3 * < 500 La_2O_3 * < 900 Y_2O_3 *

(* Eigenanalyse , ** berechn. aus spez. Oberfläche)

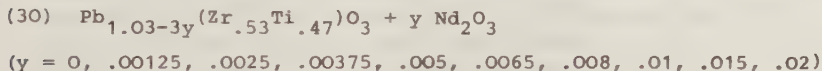
3.1.2. Pulveraufbereitung

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden folgende Pulverserien mit Zusammensetzungen nahe der Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal präpariert:

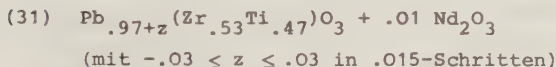
- Variation des Zr/Ti-Verhältnisses (Serie 1)



- Variation des Nd-Gehalts (Serie 2)



- Variation des PbO-Gehalts (Serie 3)



Mit der Annahme, daß Nd^{3+} die Pb^{2+} -Ionen substituiert, enthalten somit die Serien 1 und 2 einen konstanten PbO-Überschuß von 3 mol% im Vergleich zur stöchiometrischen Verbindung. Bei Serie 3 Gl.(31) wird demnach der PbO-Gehalt von einem PbO-Überschuß ($z=.03$) bis zu einem PbO-Unterschuß ($z=-.03$) variiert ($z=0$, stöchiometrische Zusammensetzung).

Die Rohstoffoxide wurden entsprechend den oben angegebenen Summenformeln abgewogen und in Kugelmøhlen vorgelegt. Die detaillierten Parameter der einzelnen Präparationsschritte sind in Tab. 4 aufgeführt. Die Vormahlung dient im wesentlichen einer Homogenisierung des Oxidgemisches. Beim anschließenden Umsatz- bzw. Reaktionsbrand (Reaktionstemperatur T_u , -zeit t_u) reagieren die einzelnen Oxide zum eigentlichen PZT-Mischkristall. Die Phasenreinheit des resultierenden PZT-Pulvers hängt dabei stark von

Tab. 4 : Präparationsparameter

NASSMAHLUNG	:	-Kugelmühle: 1000ml- ϕ 110mm-Kunststoff (Vinidur)
		-Mahlkörper: Achatkugeln-10 $\hat{a}$ ϕ 30mm 14 $\hat{a}$ ϕ 20mm
		-Füllgrad : 1 Mol PZT + 500 ml H ₂ O
		-Mahldauer : 18 h bei 110 U/min
REAKTIONSBRAND (Umsatz)	:	-getrockneter Nutschkuchen in Al ₂ O ₃ -Kapsel
		-Reaktionstemperatur T _u : 900 °C
		-Reaktionsdauer t _u : 120 min
		-Heiz (Abkühl) rate : 3.3 K/min
		-Ofenatmosphäre : Luft
GRANULAT- HERSTELLUNG	:	-Methode : Rühren im Porzellanmörser
		-Bindemittel : 5%-ige Polyvinylalkohol- (PVA)-Lösung-9ml/100gPZT
		-Siebung : <.5mm
TROCKENPRESSEN	:	-Presse : Bosch (pneumatisch)
		-Matrize : mit fliegendem Mantel, gehärt. Stahl, ϕ 15mm bzw. ϕ 10mm (Dil.-Prob.) volumendosierte Füllung
		-Preßdruck : 100 MPa für 6 s ab Drucksoll
SINTERBRAND	:	-Entkohlung : 550°C-120min-O ₂ (strömend)
		-Sinterofen : Linn Elektronik-HT-1600-VAC
		-Sinteraufbau : vergl. Kap. 3.1.3. - Abb. 15
		-Sintertemp. T _s : 1100 °C - 1320 °C
		-Sinterdauer t _s : 15 min - 1200 min
		-Heiz (Abkühl) rate: 8 K/min
		-Ofenatmosphäre : O ₂ (PbO-reich)

Reaktionstemperatur und -dauer ab (vergl. Kap. 4.1.3.). Bei der anschließenden Nachmahlung wurde das leicht versinterte Reaktionsgut zerkleinert, um ein ausreichend sinteraktives Pulver zu erhalten.

3.1.3. Formgebung

Zunächst wurde das PZT-Pulver durch Zugabe eines Plastifizierungsmittels (PVA, Tab. 4) zu einem verpreßbaren Granulat verarbeitet, das anschließend durch einachsiges Trockenpressen zu Tabletten (ϕ 15 mm, d 1.5 mm) mit einem ϕ :d-Verhältnis von 10:1 verpreßt wurde. In Vorversuchen wurde der Zusammenhang zwischen Preßdruck, Rohdichte und Sinterdichte untersucht und die Preßparameter entsprechend den Werten in Tab. 4 eingestellt. Die Gründichte der Rohlinge ($\rho_o/\rho_{theo} = (66 \pm 1)\%$, $\rho_{theo} = 8 \text{ g/cm}^3$) wurde so ausgewählt, daß keine Einflüsse auf die Enddichte des gesinterten Materials beobachtet werden konnten (Abb. 14 a, b).

Im Anschluß an die Formgebung wurde das PVA-Bindemittel aus den PZT-Tabletten bei 550°C -2h ausgebrannt, um die Rohdichte bestimmen und die während der Sinterung auftretenden Massenverluste (PbO-Verdampfung) kontrollieren zu können.

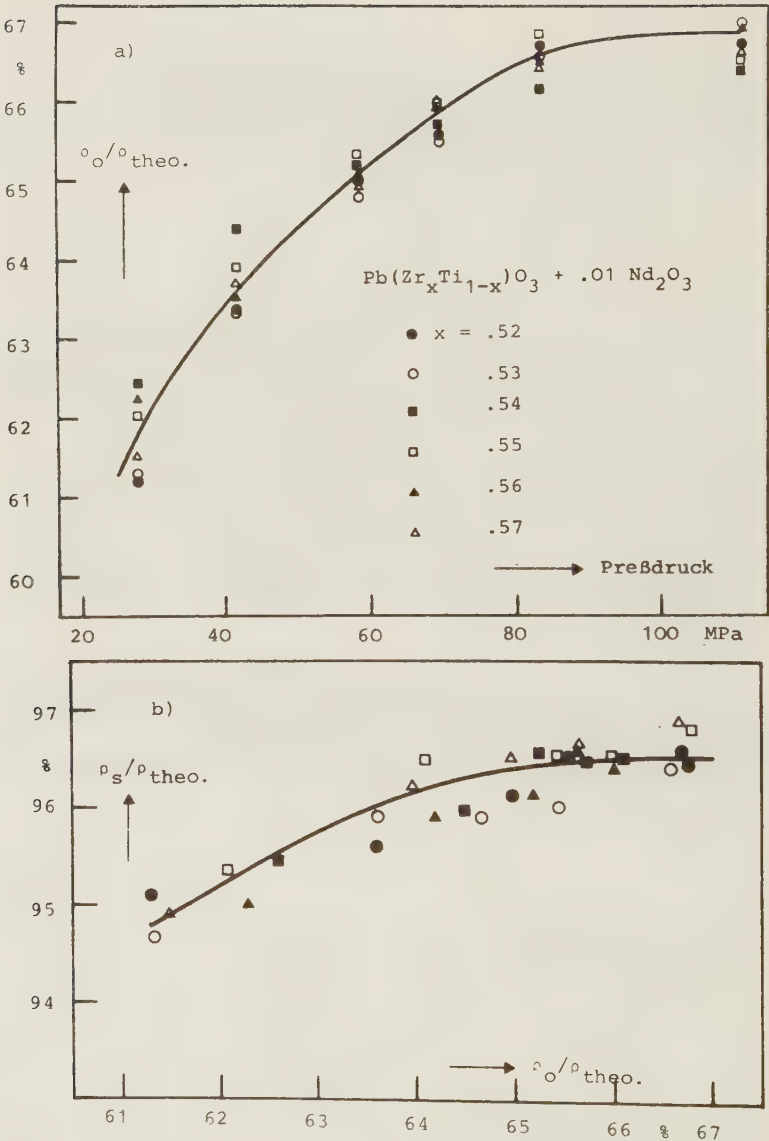


Abb. 14 : a) Gründichte ρ_o/ρ_{theo} als Funktion d. Preßdruckes P
 b) Sinterdichte ρ_s/ρ_{theo} in Abhängigkeit von der
 Gründichte (Pulver-Serie 1, gesintert $1280^\circ C-2h$)

3.1.4. Sinterbrand

Um die Zersetzung des PZT-Mischkristalles durch PbO-Verdampfung zu verhindern, wurde der in Abb. 15 dargestellte Sinteraufbau gewählt. Die PZT-Proben wurden mit ZrO_2 -Pulver (Trennmittel) bestäubt, gestapelt, in eine verschließbare Al_2O_3 -Kapsel eingesetzt und zusätzlich mit gesintertem PZT-Material ähnlicher Zusammensetzung umgeben.

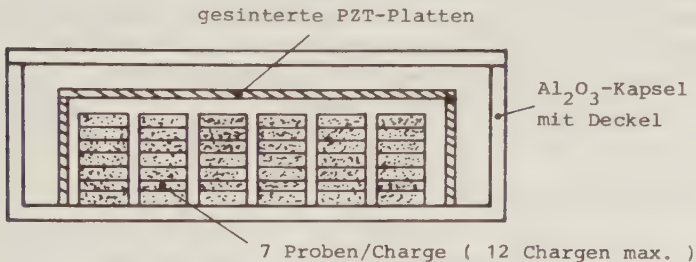


Abb. 15 : Sinteraufbau

Die Ummauerung des Probenensembles mit gesinterten PZT-Platten erzeugt im Probenraum eine PbO-reiche Gasatmosphäre. Die ermittelten PbO-Verluste für diesen Probenaufbau entsprechen im Rahmen der Meßgenauigkeit dem PbO-Überschuß, der der stöchiometrischen Zusammensetzung zugesetzt wurde. Bei sehr langen Sinterdauern (10-20h) lassen sich allerdings in den Oberflächenzonen der Proben ZrO_2 -Ausscheidungen beobachten, die durch die PZT-Zersetzung durch PbO-Verlust entstehen.

Die Sinterungen wurden in einem gasdichten Kammerschnellbrandofen unter strömender Sauerstoffatmosphäre (10l/h)

durchgeführt. Der Ofen wurde über PID-Regler und Thyristorsteller (Eurotherm) mit einem Rechner (Texas Instr. TI 59) gesteuert und die Ist-Temperatur ($\pm 5\text{K}$) mit einem Thermoelement möglichst nahe der Probenkapsel auf einem Kompenso-graphen aufgezeichnet (weitere Versuchsparameter siehe Tab.4).

3.2. Dilatometrie

Das aussagekräftigste Verfahren zur Untersuchung der Verdichtung eines keramischen Pulverkörpers während des Sinterns stellt die kontinuierliche Messung der linearen Schwindung mit einem Dilatometersystem dar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb ein Hochtemperatur-Dilatometer für Sinterstudien aufgebaut.

3.2.1. Dilatometersystem

Es wurde ein Dilatometer mit digitaler Steuerung und Meßwerterfassung aufgebaut, das folgende Vorteile bietet :

- freie Wahl der Temperaturprogramme
- hohe Genauigkeit auch bei kleinen Proben-dimensionen (bis 1mm)
- beliebige Darstellung und Analyse der digital gespeicherten Meßdaten

Das Dilatometersystem mit Tischrechner ist im Blockschaltbild in Abb. 16 wiedergegeben und soll im folgenden kurz beschrieben werden.

- Meßsystem

Das Dilatometer (Abb.17) arbeitet nach dem Schubstangenprinzip und ist mit einer Al_2O_3 -Probenhalterung und mit

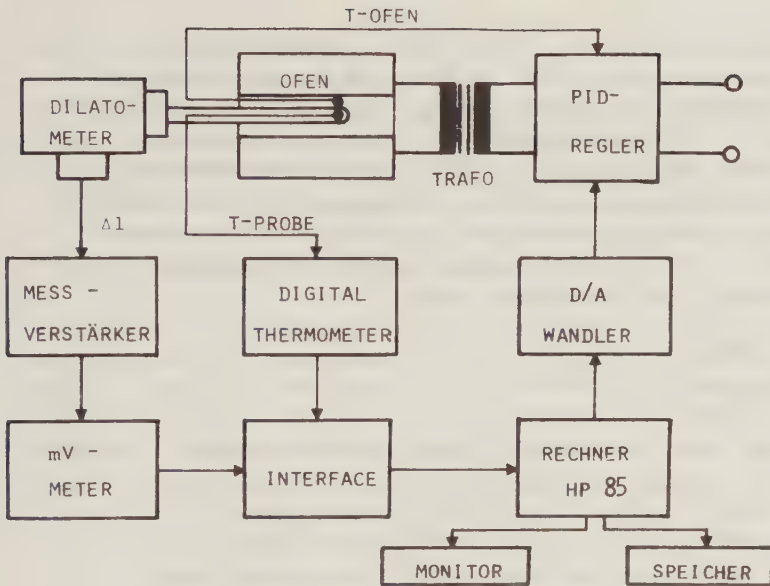


Abb. 16 : Blockschaltbild des Dilatometersystems

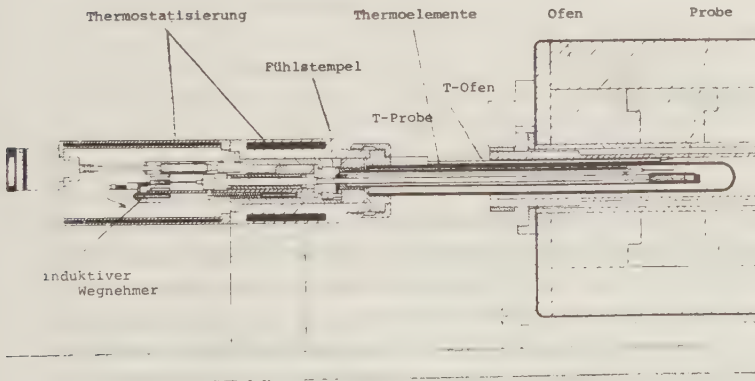


Abb. 17 : Hochtemperatur-Dilatometer (Netzsch 402 E)

einem SiC-Rohrofen ($T_{\max} = 1600^{\circ}\text{C}$) ausgestattet. Die Längenänderung der in der Rohrprobenhalterung eingelegten Probe wird über einen Fühlstempel, der mit 20 p Anpresskraft auf die Probe gedrückt wird, auf einen induktiven Wegnehmer im thermostatisierten ($\pm 0,2\text{K}$) Meßkopf übertragen. Das Längenänderungsproportionale Ausgangssignal wird über einen Trägerfrequenzmeßverstärker (5 KHz, 2.5 V Ausgangsp.) geführt. (Hochtemp.-Dilatometer und Trägerfrequenzmeßverstärker 6.801.0, Netzsch, Selb).

- Temperatursteuerung

Der von einem Tischrechner (Hewlett-Packard HP 85) aus dem eingegebenen Temperaturprogramm berechnete Sollwert wird mit einer Taktzeit von 5 s über einen Digital-Analog-Wandler (Hewlett Packard 59501A) auf einen PID-Regler (Eurotherm Typ 093) übertragen. Durch den Vergleich der Solltemperatur mit dem Istwert des Regel-Thermoelementes (Abb.17) wird die Heizleistung des SiC-Ofens über einen Thyristorsteller geregelt.

- Meßwerterfassung

Das Gleichspannungssignal ($\sim$ Längenänderung) des Meßverstärkers wird mit einem Digitalvoltmeter (Fluke 8810A) und die Temperatur am Probenort mit einem Digitalthermometer (Fluke 2190A) gemessen. Beide Meßwerte werden im 20-sec-Takt über ein Interface (Fluke 11210A) abgerufen, auf dem rechnerinternen Bildschirm graphisch dargestellt und auf Magnetband abgespeichert. Die Meßgenauigkeit des Spannungssignals beträgt $\pm 1\text{ mV}$ ($\approx 1\text{ }\mu\text{m}$ bei einer Empfindlichkeit von $500\text{ }\mu\text{m}/5\text{V}$) und die der Proben temperatur $\pm 0,1\text{K}$.

3.2.2. Auswerteverfahren

Die gemessene Längenänderung Δl_m einer Probe (Anfangslänge l_0) wird aus der Differenz der Spannungssignale des Meßverstärkers bei Raumtemperatur $U(25^\circ\text{C})$ und Meßtemperatur $U(T)$ berechnet.

$$(32) \quad \Delta l_m = (U(25^\circ\text{C}) - U(T)) E$$

Die eingestellte Meßempfindlichkeit E betrug $100 \mu\text{m/V}$. Um das wahre Längenänderungsverhalten der Probe Δl_p zu erfahren, muß Δl_m bezüglich des Ausdehnungsverhaltens $\Delta l_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ des Halterungsmaterial (Al_2O_3) und Δl_H der Halterung selbst korrigiert werden.

$$(33) \quad \Delta l_p = \Delta l_m - \Delta l_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \Delta l_H$$

$$\Delta l_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} L_o (T - 25^\circ\text{C}) *$$

Obige Korrektur wird mit einem Rechenprogramm durchgeführt, indem $\Delta l_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ mit dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ des Aluminiumoxids theoretisch berechnet wird und Δl_H durch einen Dilatometerlauf ohne Probe (Korrekturkurve) mit identischem Temperaturprogramm ermittelt und digital gespeichert wird. In Abb. 18 a,b ist das Prinzip und die Leistungsfähigkeit dieses Korrekturverfahrens am Beispiel der thermischen Dehnung einer gesinterten PZT-Probe wiedergegeben, deren geringe absolute Längenänderung Δl_p stark von Δl_H beeinflusst wird. Mit diesem Auswerteverfahren kann eine Meßgenauigkeit von ca. $\pm 1 \mu\text{m}$ und damit eine Reproduzierbarkeit erreicht werden, die nur noch von der Probenqualität abhängt.

* (Es wird mit technischen Dehnungen gerechnet)

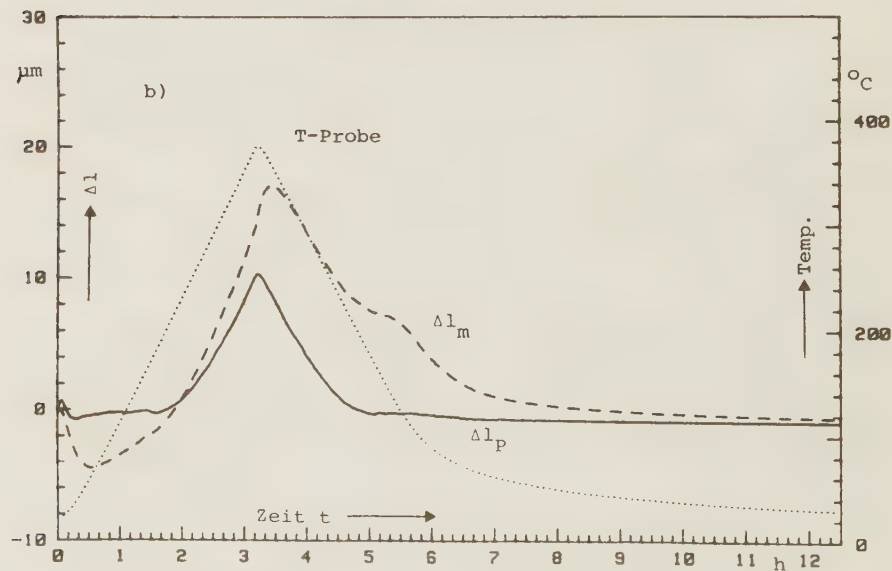
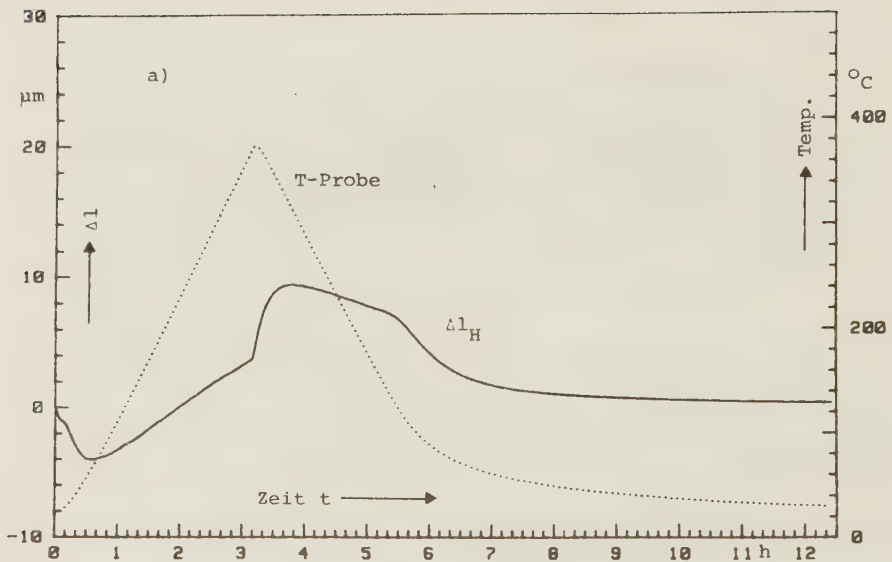
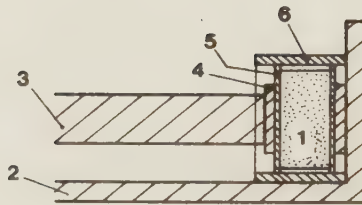


Abb. 18 : Thermische Ausdehnung von gesintertem PZT ($l_o=8mm$)
 a) Verhalten der Probenhalterung (Δl_H - Korrekturkurve)
 b) Gemessene Längenänderung Δl_m und korrigierte Längenänderung der Probe Δl_p

3.2.3. Experimentelle Besonderheiten für PZT

Für die Dilatometerexperimente wurden PZT-Rohlinge (ϕ 10mm, d 2.5mm) verwendet, die nach dem in Kap. 3.1.2. und 3.1.3. beschriebenen Verfahren hergestellt und bei 550°C entkohlt wurden (Binderausbrand). Das im vorhergehenden Kapitel angegebene Korrekturverfahren ermöglicht wegen der damit erreichten Meßgenauigkeit (ca. $\pm 1\mu\text{m}$) die Verwendung von Proben mit geringen Dicken ($d=1_0$) und folglich kleinen absoluten Längenänderungen. Dies bietet den Vorteil einer homogenen Dichteverteilung im Rohling bei dem angewandten einachsigen Pressen, sowie eine gleichmäßige Temperaturverteilung und geringe PbO-Verluste beim Sintern.

Besondere Maßnahmen erforderte die hohe PbO-Verdampfung aufgrund der steilen Temperaturgradienten des Dilatometerofens (andauernde PbO-Kondensation an kalten Stellen). Es mußte neben einer hohen Aufheizrate von 8 K/min (analog zu den Ofensinterungen) und einer kurzen Haltezeit von 15 min zusätzlich eine spezielle Probenlagerung mit Pt-Ummantelung (Abb. 19) gewählt werden. Die Probe ist dabei an ihren Stirnseiten mit einer dünnen Pt-Folie und einem Al_2O_3 -Plättchen abgedeckt. Da das Al_2O_3 -Plättchen einen kleineren Durchmesser als die Probe besitzt, wird der Fühlstempelkontakt nur auf die Probeninnenzone übertragen. Einflüsse der Mantelzone der Probe, die einem rapiden PbO-Verlust unterliegt, auf die wahre Probenschwindung sind somit weitgehendst ausgeschlossen. Dieses Probensandwich wird nun noch von einem Pt-Ring umgeben, der so dimensioniert ist, daß eine reibungsfreie Beweglichkeit von Probe und Fühlstempel gewährleistet ist. Mit diesem Aufbau ergaben sich PbO-Verluste, die denen der normalen Ofensinterung (Abb. 35) entsprechen.



- | | |
|--|----------------------------|
| 1: Probe | (ϕ 10mm, d 2.5mm) |
| 2: Al ₂ O ₃ -Probenhalterung | |
| 3: Al ₂ O ₃ -Fühlstempel | |
| 4: Al ₂ O ₃ -Plättchen | (ϕ 8mm, d .5mm) |
| 5: Platin-Folie | (ϕ 10.3mm, d .025mm) |
| 6: Platin-Ring | (ϕ 10.4mm, d 4mm) |

Abb. 19 : Probenlagerung im Halterungssystem des Dilatometers

3.3. Analyse des Mikrogefüges

Die Analyse des Mikrogefüges bezieht sich auf die Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Kristallit- (Korn)-Größe. Die Porosität, Porengröße und -anzahl wird in diesem Zusammenhang nicht untersucht.

3.3.1. Gefügepräparation

Die gesinterten PZT-Tabletten werden auf einen Probenträger aufgeklebt, mit SiC(180)-Papier vorgeschliffen und in einer automatischen Poliermaschine (Struers Planopol 2) mit einer kolloidalen SiO₂-Lösung (Syton) poliert. Nach gründlicher Reinigung werden die Anschliffe in einer Al₂O₃-Kapsel einer thermischen Ätzung (900°C, 5 min) unterworfen, um die Korngrenzen sichtbar zu machen.

3.3.2. Gefügeauswertung

Die Bestimmung der Kristallitgrößenverteilungen wird mit einem interaktiven Bildanalysesystem ("VIDEOPLAN", Kontron, Eching) durchgeführt, das die Möglichkeit bietet, sowohl photographische Gefügebildnahmen, als auch direkte mikroskopische Videobilder auszuwerten. Durch Nachzeichnen der Korngrenzen auf einem Digitalisierungsbrett wird die Kornschnittfläche gemessen und die Korngröße als Durchmesser δ des flächengleichen Kreises ausgedrückt. Aus der Kornanzahl ΔN pro Größenklasse $\Delta \delta$ ergibt sich damit die Häufigkeitsverteilung der Kreisdurchmesser,

$$(34) \quad q(\delta) = \frac{1}{N_0} \frac{\Delta N}{\Delta \delta} \quad ,$$

(N₀ = Gesamtanzahl der gemessenen Körner),

die als Histogramm oder Klassifizierungsliste dargestellt wird. Je Gefügeanschluß wurden ca. 1200 Kristallite ausgewertet und gegenüber der Gesamtheit des Mikrogefüges als repräsentativ angenommen. Allerdings muß im Bereich sehr kleiner und großer Partikel (ΔN sehr klein) mit statistischen Unsicherheiten gerechnet werden. Tomandl zeigt in /41/, daß bei der Umrechnung von $q(\delta)$ in die Kugeldurchmesserverteilung $p(D)$ /42,43/ negative Häufigkeiten im Bereich kleiner D -Werte auftreten (Abb.20). Diese Unterrepräsentation kleiner δ -Werte für $q(\delta)$ ist auf präparative, aber letztlich unvermeidliche Fehler zurückzuführen. Kleine und kleinste Kristallitanschnittflächen gehen bei der Gefügepräparation und mikroskopischen Abbildung verloren.

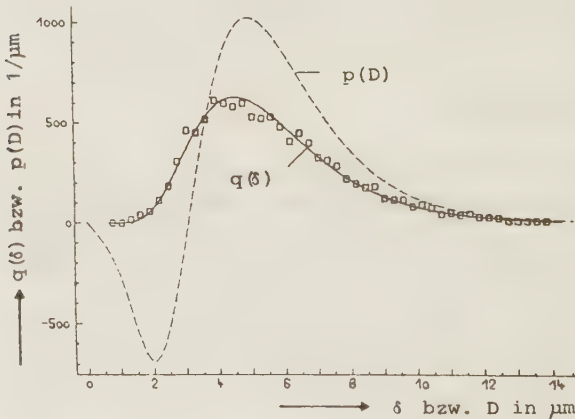


Abb. 20 : Gemessene Kreisdurchmesserverteilung $q(\delta)$ und die daraus berechnete Kreisdurchmesserverteilung $p(D)$ /41/

Dieser Fehler kann in erster Näherung korrigiert werden, indem $p(D)$ im Bereich negativer Werte Null gesetzt ($p(D) := 0$ für $p(D) < 0$) und auf die gemessene Verteilung $q(\delta)$ zurückgerechnet wird /41/. Damit steht für die Momentberechnung R_n Gl.(17) eine korrigierte Kreisdurchmesserverteilung $q_K(\delta)$ zur Verfügung, deren Veränderung gegenüber $q(\delta)$ in Abb. 21 am Beispiel einer log. Normalverteilung dargestellt wird.

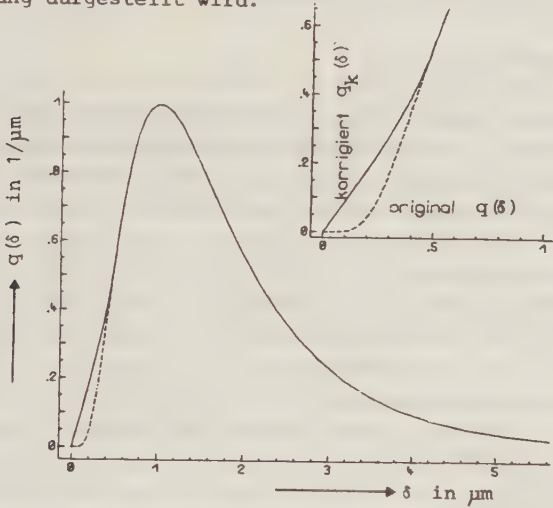


Abb. 21 : Korrektur der gemessenen Kreisdurchmesserverteilung $q(\delta)$

Mit größeren statistischen Unsicherheiten muß auch im Bereich größter Kristallit- bzw. Kreisdurchmesser δ gerechnet werden, da diese im ausgewerteten Bildausschnitt ($\leq 3\%$ der Gesamtprobenfläche) aufgrund der geringen Absolutanzahl möglicherweise nicht im statistischen Mittel auftreten. Der qualitative Einfluß dieser Meßfehler für kleinste und größte Kristallite auf die Ergebnisse der statistischen Kornwachstumstheorie wird in Kap. 4.3.2. diskutiert.

3.4. Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Von den gesinterten PZT-Proben wurden die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r , der planare Kopplungsfaktor k_p und der Temperaturkoeffizient T_{kf} , sowie die Curie-temperatur T_c gemessen mit der Zielsetzung, den Einfluß der Sinterbedingungen (Sintertemperatur T_s und Haltezeit t_s) und der Neodym-Dotierung zu ermitteln.

3.4.1. Probenvorbereitung

Zunächst wurden beide Stirnseiten der gesinterten PZT-Tabletten (ca. ϕ 12mm, d 1.3mm) mit einer Läppmaschine auf 1mm Dicke (± 0.01 mm) planparallel geschliffen, um die Sinterhaut zu entfernen und eine definierte Probengeometrie vorzugeben. Die geläppten Probenflächen wurden anschließend in einer Aufdampfanlage* mit Silberelektroden kontaktiert. Nach einer ersten Messung der Permittivität der noch ungepolten Proben, wurden diese in einer rechnergesteuerten, vollautomatischen Polungsapparatur* unter einer SF_6 (Schwefelhexafluorid)-Atmosphäre polarisiert. An die Proben wurde hierbei ein elektrisches Feld von 3 kV/mm angelegt, womit die Koerzitivfeldstärke (ca. 1 kV/mm /45/) deutlich überschritten wird. Nun wurden die Proben auf ca. 150°C aufgeheizt und anschließend unter anliegendem Feld wieder abgekühlt.

Während des Polungsprozesses werden die elektrischen Dipole in jedem Kristallit der Keramik durch Umoorientierung von Domänen (Bezirke des Kristallits mit gleicher Polarisationsrichtung) möglichst nahe in Richtung des angelegten elektrischen Feldes ausgerichtet. Der nach Abschalten des

* Forschungslaboratorium "Analyse u. Materialforschung",
Siemens AG., München

elektrischen Feldes erreichte Orientierungsgrad drückt sich in Form der remanenten Polarisation P_r aus, die aufgrund der statistischen Orientierung der Kristallite in der Keramik höchstens den Wert $.86 P_s$ (=spontane Polarisation) erreichen kann. Die Keramik hat somit eine polare Achse erhalten und ist jetzt piezoelektrisch.

3.4.2. Meßmethoden

Die elektrischen Eigenschaften wurden an einem rechner-gesteuerten automatischen Meßplatz^{*} durch elektrische Messungen an freischwingenden Keramikscheiben (Resonanz-Methode) nach dem Verfahren der IEEE Standards /44/ bestimmt. Im einzelnen wurden folgende Größen ermittelt:

- Relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r :

Mit einer Meßbrücke (Wayne-Kerr B 905) wird die Kapazität der ungepolten und gepolten Probe gemessen und ϵ_r nach Gl.(35) berechnet.

$$(35) \quad \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{C d_E}{F_E}$$

C : Kapazität

d_E : Elektrodenabstand
(Probendicke)

F_E : Elektrodenfläche=
Probenfläche

(für gepolte Proben gilt $\epsilon = \epsilon_{33}^T$)

ϵ_0 : elekt. Feld-
konstante

- Kopplungsfaktor k_p :

Durch die Messung der Frequenzabhängigkeit des komplexen Leitwertes bzw. Widerstandes werden die Serien- f_s und Parallelresonanzfrequenz f_p der radialen Grundschiwingung der

* Forschungslaboratorium "Analyse u. Materialforschung",
Simens AG., München

PZT-Scheiben ermittelt. Der in Gl.(28) definierte planare Kopplungsfaktor kann dann mit nachfolgender Näherungsgleichung /45/

$$(36) \quad k_p = \sqrt{2.5 \frac{f_p - f_s}{f_p} - \left(\frac{f_p - f_s}{f_p}\right)^2}$$

berechnet werden (Näherungsfehler < 5%).

- Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz Tkf:

Mit Hilfe einer Klimakammer wird die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz f_s zwischen -25°C und 60°C gemessen. Der Temperaturkoeffizient $\text{Tkf} = (1/f'_s)(\Delta f_s / \Delta T)$ mit $f'_s = f_s(20^{\circ}\text{C})$ berechnet sich aus den Resonanzfrequenzen bei 0°C , 20°C und 40°C nach

$$(37) \quad \text{Tkf} = \frac{f_s(40^{\circ}\text{C}) - f_s(0^{\circ}\text{C})}{f_s(20^{\circ}\text{C}) \cdot 40\text{K}} \quad .$$

- Curie-Temperatur T_c :

Die Curie-Temperatur T_c stellt die Temperatur des ferroelektrisch-paraelektrischen Phasenüberganges dar. Sie wird durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ ermittelt, die bei T_c ein deutliches Maximum zeigt. Für $T < T_c$ nimmt ϵ mit steigender Temperatur aufgrund der hohen Beweglichkeit der elektrischen Dipole der spontanen Polarisierung zu, wogegen ϵ für $T > T_c$ nach dem Curie-Weiß-Gesetz abnimmt.

4. Ergebnisse

4.1. Pulvercharakterisierung

Zunächst wurde der Zustand der eingesetzten PZT-Pulver nach der Nachmahlung (vergl. Abb.13) analysiert, um den Ausgangspunkt für die Sinterexperimente zu charakterisieren.

4.1.1. Chemische Zusammensetzung

Während des Reaktionsbrandes tritt durch die PbO-Verdampfung eine Veränderung der Einwaagerezeptur auf, die durch Wägung bestimmt wurde. Im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt der PbO-Verlust für $T_B=900^\circ\text{C}$, $t_B=2\text{h}$ bei $(1.8\pm 1)\text{mol}\%$. Ein angesetztter PbO-Überschuß von 3 mol% verringert sich somit um ca 25-30 %.

Die pauschale Gesamtverunreinigung (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5) der präparierten PZT-Pulver bewegt sich entsprechend den Rohstoffverunreinigungen (Tab.3) und den jeweiligen Zusammensetzungen (Kap. 3.1.2.) bei 1000 - 1500 ppm. Zusätzlich wird bei den Mahlprozessen ein SiO_2 -Abrieb in der Größenordnung von ca. 1000 ppm eingeschleppt. Demzufolge besitzen die PZT-Proben eine Reinheit von 99.7-99.8%. Die chemische Zusammensetzungen der untersuchten PZT-Keramiken wird im folgenden durch die Rezeptur der Pulveransätze ausgedrückt.

4.1.2. Partikelgrößenverteilung

Die Kristallitgrößenverteilung des PZT-Pulvers bildet die Grundlage für die Kornwachstumsexperimente. Da jedoch die einzelnen Korngrößenmeßverfahren (Röntgenlinienverbreiterung, Coulter Counter, Sedimentation) eine Kristallitgrößenbestimmung allein oder nur mit großer Unsicherheit erlauben, wurde lediglich die Partikelgrößenverteilung

mittels eines Lasergranulometers (CILAS 715) ermittelt.
In Abb. 22 ist die Volumenverteilung (Summenkurve) der
Partikelgröße in Abhängigkeit von der Nd_2O_3 -Konzentration
der PZT-Pulver dargestellt.

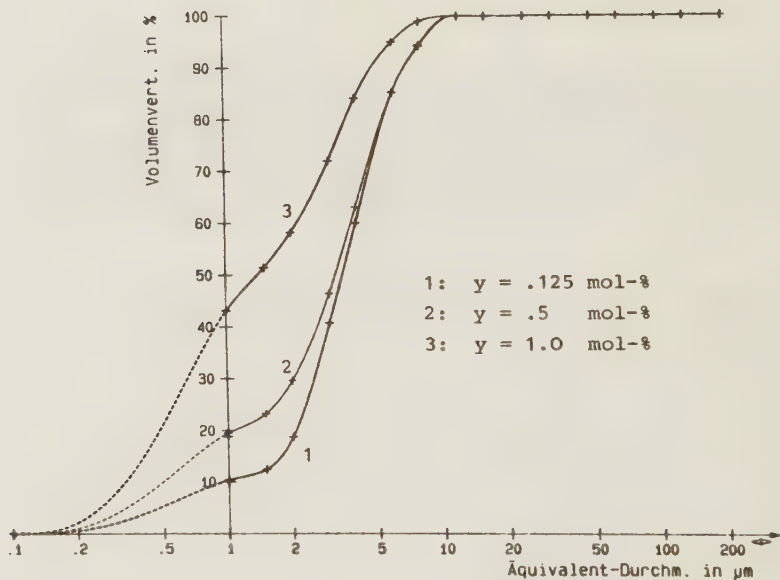


Abb. 22 : Partikelgrößenverteilung von PZT-Pulvern der
Zusammensetzung $\text{Pb}_{1.03-3y}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + y \text{Nd}_2\text{O}_3$
($T_u = 900^\circ\text{C}$, $t_u = 2\text{h}$, nachgemahlen)

Unterhalb der Meßbereichsgrenze von $1\text{ }\mu\text{m}$ wurde der Kurvenzug nach dem $1\text{ }\mu\text{m}$ -Meßwert extrapoliert (gestrichelt). Im Zusammenhang mit den Gefügeanalysen (Kap. 4.3.) kann davon ausgegangen werden, daß der Feinanteil $<1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ vorwiegend einkristalline Teilchen (Körner) enthält, während oberhalb dieser Grenze Agglomerate ("locker" gebundene, polykrist. Partikel) und/oder Aggregate ("fest" gebundene, polykrist. Partikel) vorliegen. Die deutliche Verschiebung der Summenverteilungskurven zu kleineren Partikeldurchmessern und die damit verknüpfte Zunahme des Feinanteils mit zunehmender Nd_2O_3 -Konzentration deuten auf ein verringertes Kristallitwachstum während der Mischkristallbildung hin. Eine Erhöhung der Nd-Konzentration scheint also die Stofftransportvorgänge für die Kristallitusbildung beim Reaktionsbrand zu verlangsamen.

4.1.3. Phasenbestand

Die Synthese des PZT-Mischkristalles aus den Oxiden hängt entscheidend von den thermischen Bedingungen des Reaktionsbrandes und der chemischen Zusammensetzung ab. Für eine Optimierung der Reaktionsbedingungen und zur Charakterisierung des Phasenbestandes der präparierten Pulver wurden Röntgendiffraktometeranalysen (Bragg-Brentano-Fokussierung, feststehender, ortsempfindlicher Detektor) durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 23a-c wiedergegeben sind. Der Phasenanteil wird durch das Verhältnis P_i aus dem Peakmaximum I_i des intensitätsstärksten Reflexes der Phase i und der Summe der Reflexintensitäten I_i aller auftretenden Phasen n ausgedrückt. Somit gilt :

$$(38) \quad P_i = I_i / \left(\sum_{i=1}^n I_i \right)$$

In Abb. 23a-c ist der Einfluß von Reaktionstemperatur T_u , PbO-Gehalt z und Nd_2O_3 -Konzentration y dargestellt.

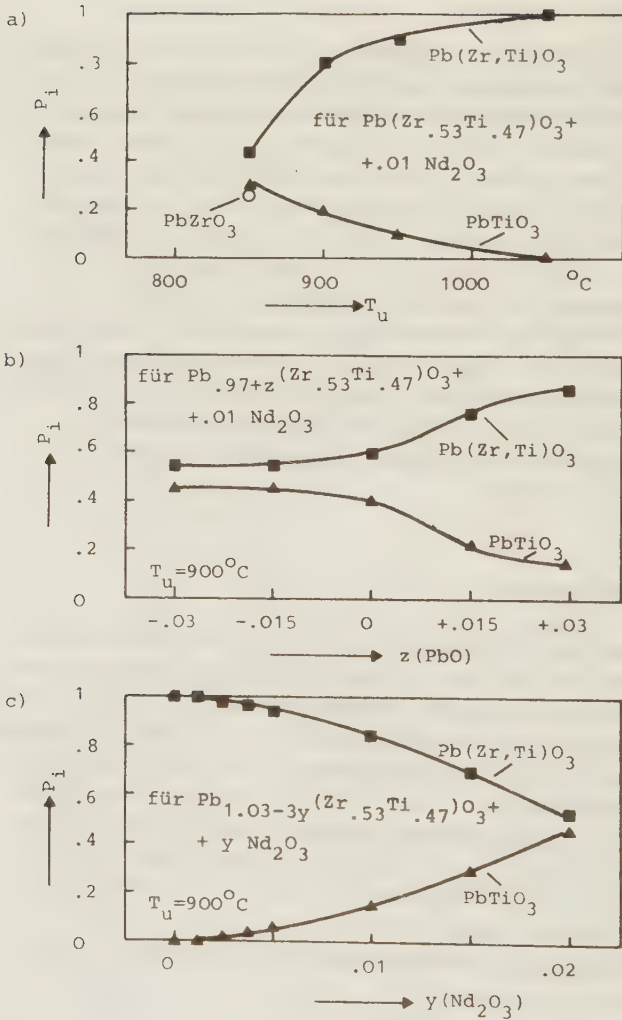


Abb. 23 : Intensitätsverhältnis P_i der Phasenanteile der PZT-Pulver in Abhängigkeit von :

a) Reaktionstemperatur T_u , b) PbO-Gehalt z ,
c) Nd_2O_3 -Konzentration y
($t_u=2\text{h}$ für alle Reaktionsbrände)

Die Temperaturabhängigkeit der Mischkristallbildung in Abb. 23a zeigt erst bei $T_u = 1050^\circ\text{C}$ ($t_u = 2\text{h}$) ein einphasiges PZT-Pulver, während bei $T_u = 850^\circ\text{C}$ PbZrO_3 , PbTiO_3 und PZT zu etwa gleichen Teilen auftreten. Da jedoch hohe Reaktions-temperaturen hohe PbO-Verluste zur Folge haben, die sich nachteilig auf die elektrischen Eigenschaften auswirken, wurde für die PZT-Synthesen $T_u = 900^\circ\text{C}$ festgelegt.

Sowohl bei einer Verringerung des PbO-Gehaltes, als auch bei steigender Nd_2O_3 -Konzentration ist eine zunehmend unvollständigere Mischkristallbildung zu beobachten (Abb. 23b, c). Neben der PZT-Phase tritt allerdings nur ein wachsender Anteil Bleititanat auf. Restanteile der Rohstoffoxide konnten in keiner Analyse definitiv nachgewiesen werden. Der abnehmende PZT-Anteil wird zusätzlich von einer Verbreiterung der PZT-Reflexe begleitet, die ebenfalls auf den niederen Reaktionsgrad hinweist.

Die PZT-Bildung wurde bereits von mehreren Autoren (46-49 et al.) untersucht und einer Festkörperreaktion zugeordnet, die vor allem durch die Diffusion der Zr-Ionen und Ti-Ionen gesteuert wird. Es werden allerdings verschiedene Reaktionssequenzen diskutiert, die möglicherweise von unterschiedlichen Reaktionsaktivitäten der Oxidpulver herrühren. Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen verdeutlichen nur die letzten Reaktionsschritte der PZT-Bildung (Abb. 23a):



Dies läßt vermuten, daß die Ti-Ionen wesentlich schneller diffundieren als die Zr-Ionen. Das PbZrO_3 wird somit zu PZT reagieren, während das PbTiO_3 bis zum Abschluß der Reaktion nahezu unverändert vorliegt, da die Gegendiffusion

der Zr-Ionen zu gering ist. Ein PbO-Überschuß wirkt sich auf die Reaktionskinetik beschleunigend aus, möglicherweise wegen des hohen PbO-Dampfdruckes oder des niedrigen Schmelzpunkts (880°C). Eine Erhöhung der Nd_2O_3 -Konzentration hemmt jedoch den Reaktionsverlauf kontinuierlich in Analogie zur abnehmenden Partikelgröße des PZT-Pulvers.

4.2. Untersuchung des Schwindungsverhaltens

Die Schwindung der PZT-Rohlinge wurde in Dickenrichtung mit Hilfe des in Kap. 3.2.1. beschriebenen Dilatometers aufgezeichnet und nach dem in Kap. 3.2.2. erläuterten Verfahren ausgewertet. Im Ergebnisteil ist die Temperaturabhängigkeit der Schwindung $S = -\Delta l_p / l_o$ wiedergegeben, sowie die nach der Zeit differenzierte Schwindung $dS/dt = -(\Delta l_p / \Delta t) (1/l_o)$, die die Schwindungsrate darstellt und das aussagekräftigere Ergebnis liefert. Die Umrechnung der Probenschwindung in die aktuelle Probendichte ($\rho_o / \rho_{\text{theo.}} \approx 66\%$) konnte nicht durchgeführt werden, da für die erforderliche Genauigkeit eine zu starke Anisotropie der Schwindung bezüglich der Dicken- und Durchmesserriichtung beobachtet wurde. Deshalb wurden die Enddichten $\rho_s / \rho_{\text{theo.}}$ über die Probengeometrie durch Wägung bestimmt. Sie sind in den Abbildungen der Schwindungskurven wiedergegeben.

Die Genauigkeit der Meßkurven wird durch die Probestemperaturmessung bestimmt, deren Meßfehler aufgrund der Thermoelementpositionierung und der radialen Temperaturgradienten des Rohrofens des Dilatometers ± 2 K beträgt. In einer Reihe von Voruntersuchungen wurde sichergestellt, daß weder der Binderausbrand (550°C , 2h), noch der Anpreßdruck (0.03 bar) des Fühlstempels den Schwindungsverlauf beeinflussen.

4.2.1. Einfluß des Phasenbestandes

In Abb. 24 sind die Schwindungskurven von PZT-Pulvern der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + .01 \text{ Nd}_2\text{O}_3$ (Δ 3 mol% PbO-Überschuß) dargestellt, die bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen T_u synthetisiert wurden und deshalb einen unterschiedlichen Phasenbestand aufweisen (vergl. Kap. 4.1.3.). Der erste Schwindungsprozeß setzt bei ca. 700°C ein, bewirkt jedoch eine nur geringe Verdichtung von ca. 2% und bleibt vom Phasenbestand nahezu unbeeinflusst. Im Hauptbereich der Schwindung oberhalb ca. 900°C sind jedoch markante Unterschiede der Schwindungscharakteristika in Abhängigkeit vom Phasenbestand beobachtbar. Das bei 850°C synthetisierte PZT, aus gleichen Anteilen PZT, PbTiO_3 und PbZrO_3 , zeigt vor der eigentlichen Schwindung einen überaus starken Expansionseffekt. Mit zunehmender Phasenreinheit (Δ wachsendem T_u) verringert sich diese Expansion und ist bei $T_u=950^\circ\text{C}$ nur noch als schwache Schulter zu erkennen. Schließlich zeigt das bei $T_u=1050^\circ\text{C}$ präparierte, phasenreine PZT-Pulver eine homogene Schwindungskurve ohne Ausdehnungsreaktion.

Der beobachtete Expansionseffekt wird durch die während der Schwindung ablaufende, restliche Mischkristallbildung verursacht /50,51/ und beruht auf dem sog. Kirkendall-Effekt durch die stark unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der Zr- und Ti-Ionen /51/. Die gegenüber den Zr-Ionen vergleichsweise höhere Beweglichkeit der Ti-Ionen erzeugt in Ti-reichen Gebieten eine hohe Fehlstellenkonzentration, die zu einer Porenbildung führen kann, während Zr-reiche Gebiete durch den Ti-Einbau einer Gitteraufweitung unterliegen. Die damit verbundene Zunahme des Gesamtvolumens überlagert sich mit dem Schwindungs- bzw. Verdichtungsverfahren und führt mit abnehmender Phasenreinheit (bzw. Reaktions-temperatur) zu einer verstärkten Verlangsamung der Schwindungsrate und bei der kurzen Haltezeit (15min) der Dilatometerexperimente zu einer geringen Enddichte der PZT-Kermik. Der

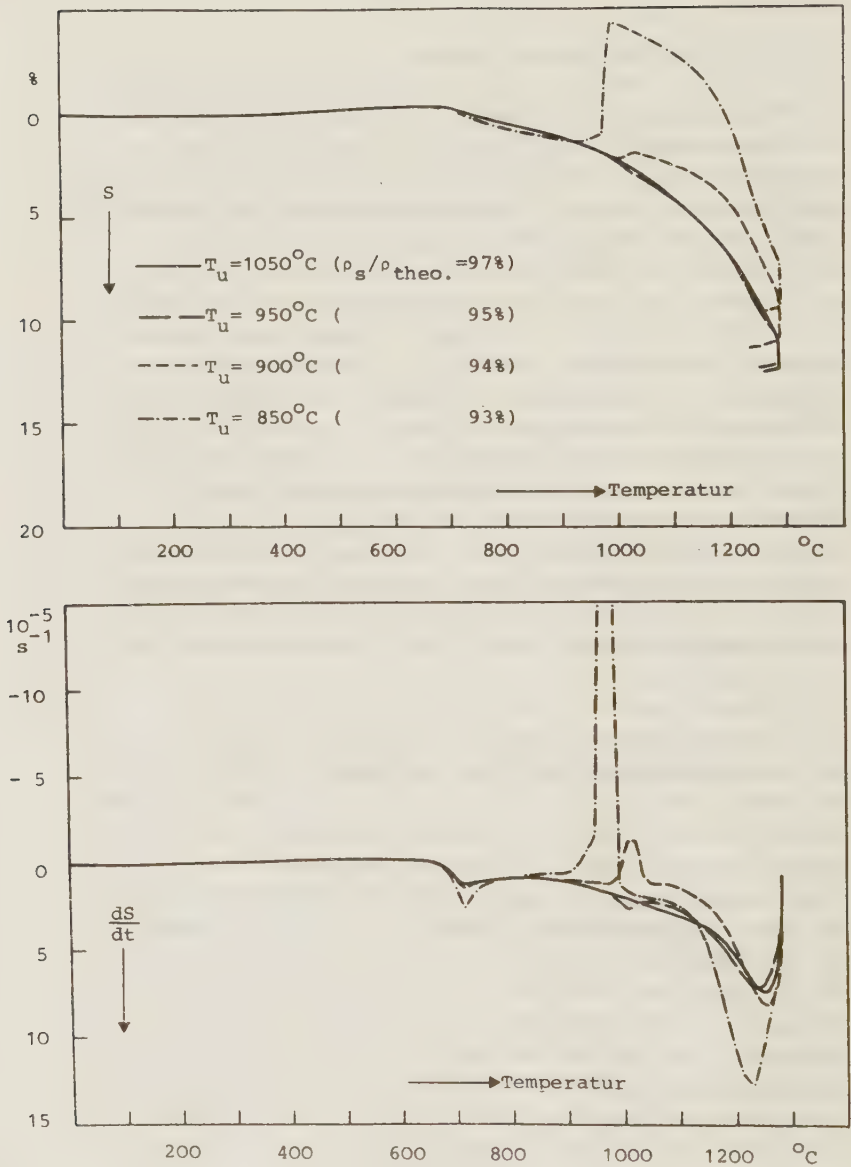


Abb. 24 : Schwindungsverhalten von $\text{Pb}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + .01 \text{Nd}_2\text{O}_3$ bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T_u synthetisiert

Expansionseffekt der PZT-Mischkristallbildung setzt oberhalb 900°C ein und wird mit zunehmender Phasenreinheit aufgrund der längeren Diffusionswege zu höheren Temperaturen verschoben. Er läßt sich jedoch bei geringen Sekundärphasenanteilen (z.B. für $T_u = 950^{\circ}\text{C}$ ca. 90% PZT + 10% PbTiO_3) nur durch eine geringe Reduzierung der Schwindungsrate dS/dt bei ca. 1000°C beobachten, die zu einem Doppelmaximum von dS/dt im Schwindungshauptbereich führt.

4.2.2. Einfluß des PbO-Gehaltes

Der PbO-Gehalt wurde entsprechend der Summenformel $\text{Pb}_{.97+z}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + .01 \text{Nd}_2\text{O}_3$ so variiert, daß gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung für $z = 0$ (Nd-Einbau bedingt Pb-Leerstellen, vergl. Gl. (27)) Pulver mit PbO-Überschuß ($z = +.015, +.03$) und PbO-Unterschuß ($z = -.015, -.03$) zur Verfügung standen. Während des Reaktionsbrandes bei $T_u = 900^{\circ}\text{C}$ wird dieser PbO-Gehalt um ca. $z/4$ verringert, wobei jedoch die relativen Unterschiede erhalten bleiben ($z=0$ wird somit einen geringen PbO-Unterschuß haben).

In Abb. 25 sind die Ergebnisse der zugehörigen Dilatometerexperimente zusammengefaßt. Die Pulver mit PbO-Überschuß zeigen bei ca. 700°C den ersten Schwindungsprozeß, der für den höchsten PbO-Überschuß ($z = +.03$) ein deutliches Maximum der Schwindungsrate aufweist. Für die stöchiometrische Zusammensetzung und diejenigen mit PbO-Unterschuß, die jeweils identische Verdichtungskurven zeigen (fein gestrichelt), bleibt diese Anfangsverdichtung vollständig aus. Im weiteren Verlauf der Schwindung ergeben sich Kurven, wie sie bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurden. Der geringe Reaktionsgrad der Pulver mit $z = 0, -.015, -.03$ (ca. 55% PZT-Gehalt, Kap. 4.3.1., Abb. 23) verursacht den bereits diskutierten Expansionseffekt. Bei den Pulvern mit $z = +.015, +.03$, die einen PZT-Gehalt von ca. 80% nach

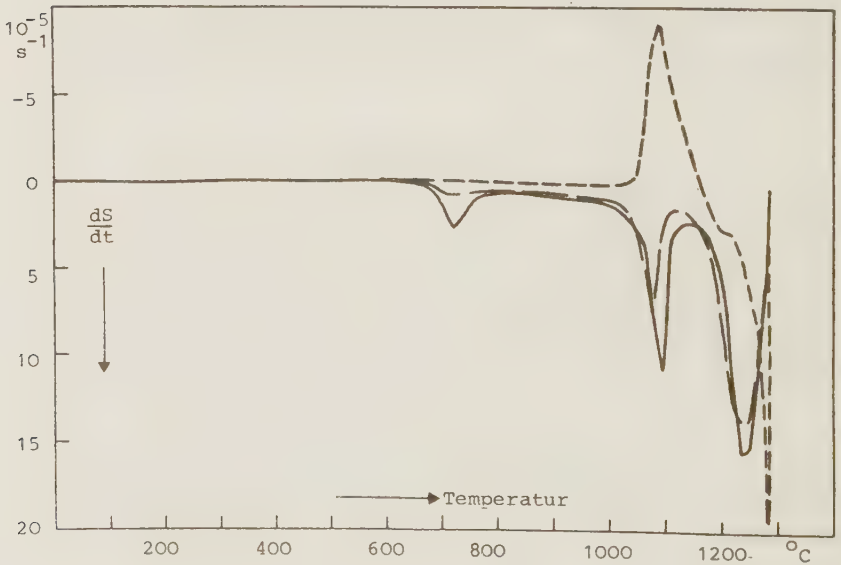
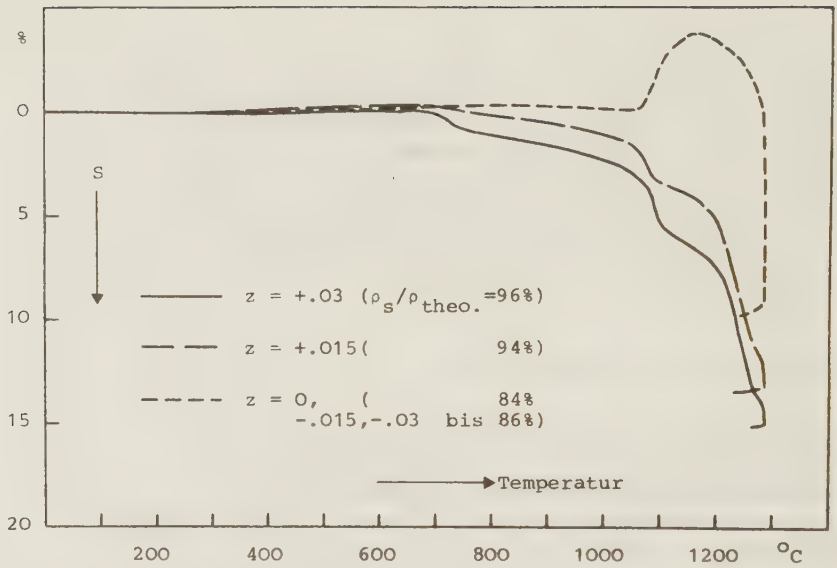


Abb. 25 : Schwindungsverhalten von $\text{Pb}_{.97+z}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + .01 \text{ Nd}_2\text{O}_3$ für verschiedene PbO -Gehalte z

dem Reaktionsbrand besitzen, wird der nun verringerte Expansionseffekt nur noch in einer Verzögerung der Schwindung bzw. in der Bildung eines Doppelmaximums der Schwindungsrate sichtbar.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der erste Schwindungsprozeß (Anfangsverdichtung) von dem PbO-Überschuß verursacht wird und sein Anteil an der Gesamtschwindung mit zunehmendem PbO-Gehalt anzuwachsen scheint. Gegenüber den Pulvern mit PbO-Unterschuß, deren Schwindung erst oberhalb 1100°C einsetzt (möglicherweise wird der Einsatzzpunkt durch den Expansionseffekt überdeckt), bewirkt ein PbO-Überschuß nach der Schwindungsinitiierung bei 700°C auch ein kontinuierliches Fortschreiten der Verdichtung.

Zur weiteren Deutung dieser PbO-induzierten Schwindungsvorgänge wurden zusätzlich Differential-Thermo-Analysen (DTA) angefertigt, die in Abb. 26 wiedergegeben sind.* Die Basislinie der DTA-Kurven ($\Delta T=0$) unterliegt einer geringen Drift (Ofengradient) und verläuft deshalb nicht horizontal.

Bei einem PZT-Pulver mit einem PbO-Unterschuß ($z = -.03$) läßt sich oberhalb 1050°C eine zunehmend endotherme Reaktion feststellen, die in der Abkühlphase und erneuten Aufheizung ausbleibt und auf die thermischen Effekte der PZT-Mischkristallbildung dieser unvollständig reagierten Pulver zurückzuführen ist. PZT-Pulver mit PbO-Überschuß ($z = +.03$) lassen diese endotherme Reaktion nur andeutungsweise vermuten. Dagegen tritt ein zweiter, wenn auch kleiner, endothermer Effekt bei ca. 710°C auf. Dieses deutet im Zusammenhang mit dem ersten Schwindungsprozeß bei 700°C auf die Entstehung einer PbO-reichen Schmelzphase hin. In den Phasendiagrammen der Rohstoffoxide (binäre, ternäre)

*durchgeführt von Fr. Dr. Ivers-Tiffée, Siemens Forschungslaboratorien München, Otto-Hahn-Ring 6

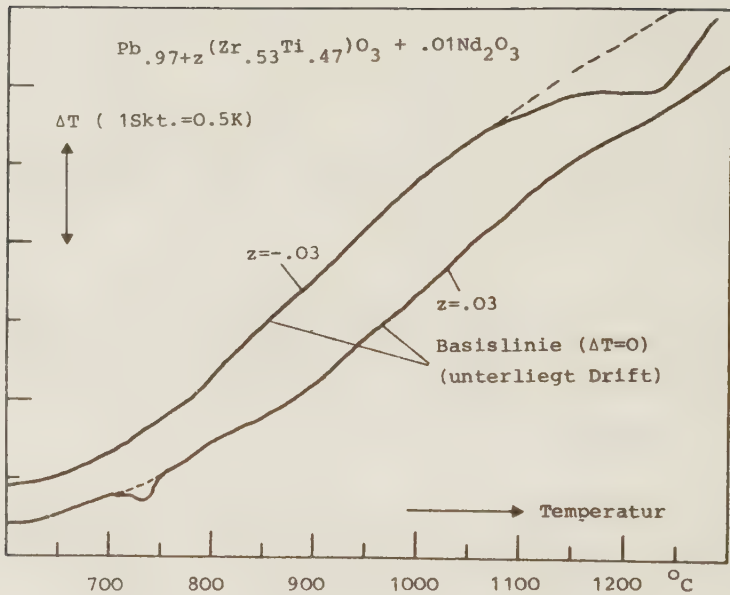


Abb. 26 : DTA-Kurven von $\text{Pb}_{.97+z}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + .01 \text{Nd}_2\text{O}_3$
(Heizrate : 10 K/min)

existieren jedoch im Bereich von 700°C auch unter Berücksichtigung einer Schmelzpunkterniedrigung durch Dotierungen und Verunreinigungen keine Flüssigphasen (tiefste Schmelztemperatur : 838°C für $.85 \text{ PbO} + .15 \text{ TiO}_2$). In Verbindung mit den SiO_2 -Verunreinigungen der PZT-Pulver kann die beobachtete endotherme Reaktion einem der drei Eutektika des PbO-SiO_2 -Systems auf der PbO -reichen Seite bei 714°C , 716°C und 732°C zugeordnet werden /52/. Ein mikroskopischer Nachweis einer solchen PbO -reichen Bleisilicatschmelze in der gesinterten Keramik konnte wegen des zu erwartenden geringen Volumenanteils und der kontinuierlichen Verdampfung der PbO -Komponente nicht erbracht werden. Letzteres erklärt auch, daß die Erstarrung der Schmelze in der Abkühlkurve nicht mehr nachweisbar ist und bei erneuter Aufheizung der Probe ausbleibt.

4.2.3. Einfluß der Nd_2O_3 -Konzentration

Die Konzentration des Dotierungsoxides Nd_2O_3 wurde nach der Summenformel $\text{Pb}_{1.03-3y}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + y \text{ Nd}_2\text{O}_3$ im Bereich zwischen $y = .00125$ ($=.125 \text{ mol-\%}$) und $y = .02$ ($=2 \text{ mol-\%}$) variiert. Unter der Annahme des Nd -Einbaus auf Pb -Plätzen im Perowskit-Gitter (Kap. 2.3.1.) wurde somit für alle Pulver ein konstanter PbO -Überschuß von $3 \text{ Mol-\%}$ angesetzt.

Die jeweiligen Schwindungskurven sind aus Übersichtlichkeitsgründen in zwei Abbildungen (Abb. 27 u. 28) aufgeteilt. Die zugrundeliegenden Schwindungsprozesse entsprechen rein qualitativ den in den vorhergehenden Kapiteln besprochenen Effekten, wobei im Hauptschwindungsbereich oberhalb ca. 900°C die Dotierungsabhängigkeit des Phasenbestandes (Kap.4.1.3.) zu beachten ist; mit steigender Nd_2O_3 -Konzentration wächst der Sekundärphasenanteil an, der einen zunehmenden Expansioneffekt und damit eine Schwindungsverzögerung verursacht, die zu einer zunehmenden Aufspaltung des Doppelmaximums von dS/dt oberhalb 900°C führt.

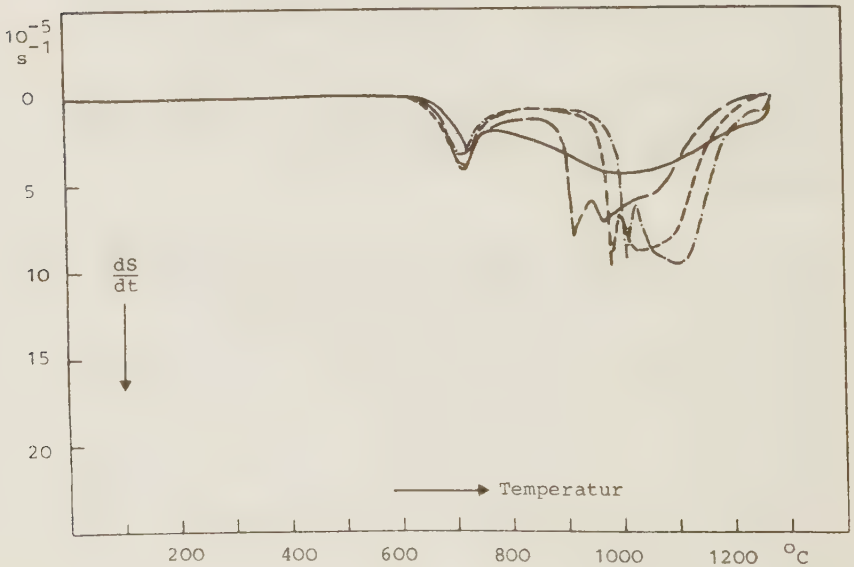
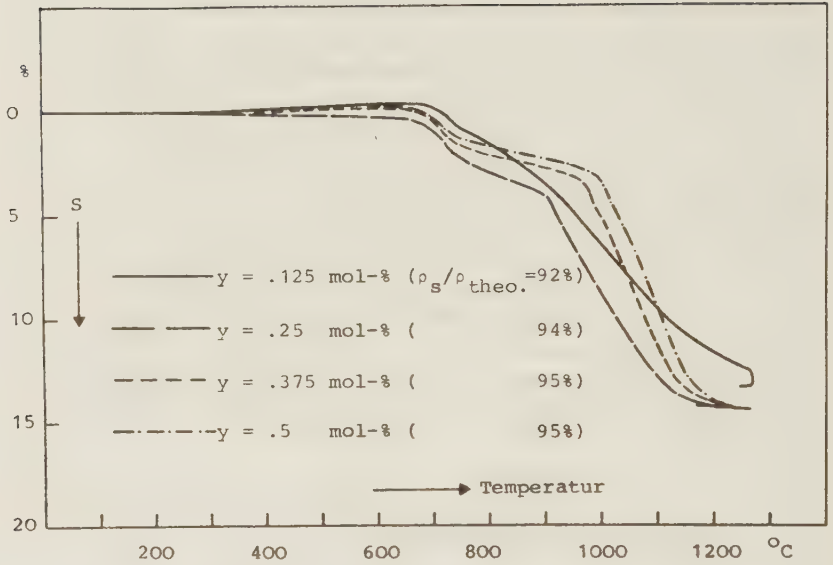


Abb. 27 : Schwindungsverhalten von $Pb_{1.03-3Y}(Zr_{.53}Ti_{.47})O_3 + Y Nd_2O_3$ ($y \leq .5$ mol-%)

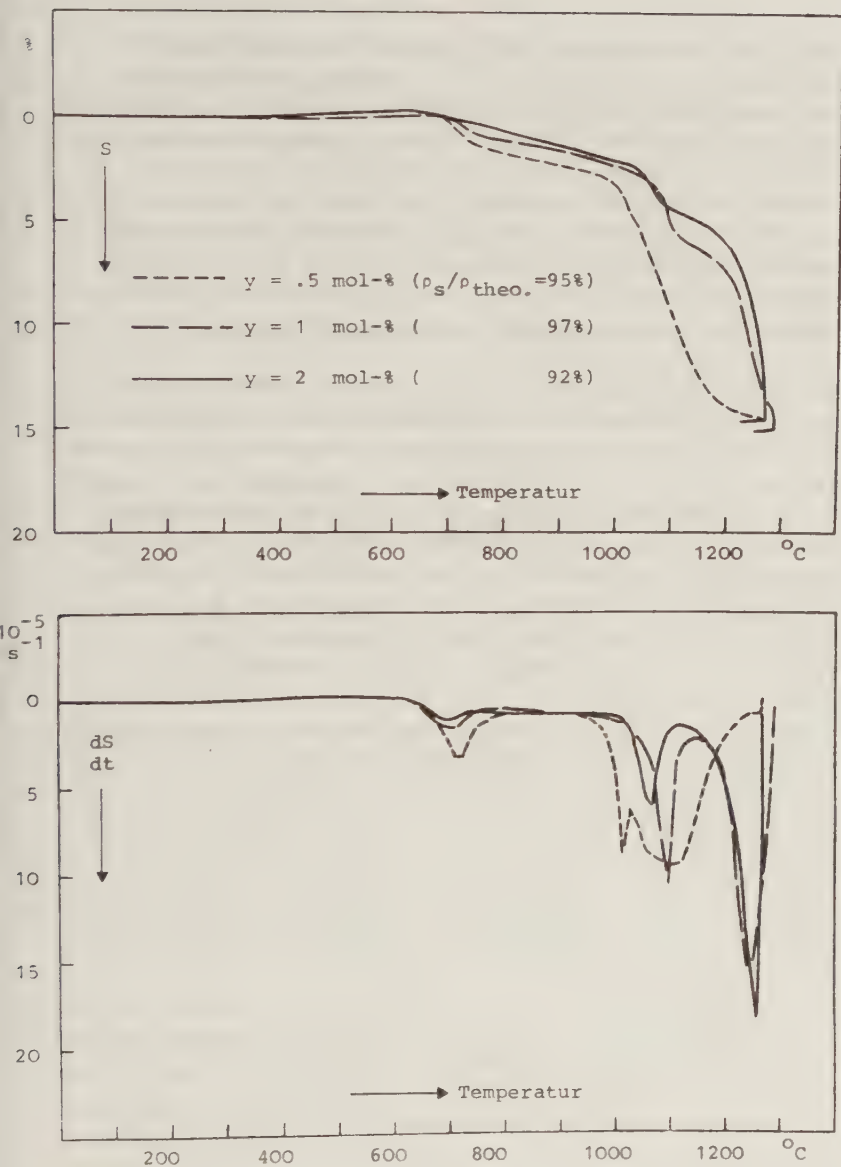


Abb. 28 : Schwindungsverhalten von $\text{Pb}_{1.03-3y}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + y \text{Nd}_2\text{O}_3$: $y \geq .5$ mol-%)

Durch die Veränderung der Nd_2O_3 -Konzentration wird der Schwindungseinsatz bei ca. 700°C im Rahmen der Toleranzen der Probenherstellung nicht beeinflusst. Oberhalb ca. 900°C läßt sich jedoch mit zunehmender Nd_2O_3 -Konzentration eine deutliche Verschiebung des Hauptschwindungsintervalles zu höheren Temperaturen beobachten (ca. 250 K bei $S = 10\%$). Dies läßt auf eine Verlangsamung der diffusionsgesteuerten Transportvorgänge der Verdichtung durch die Nd_2O_3 -Dotierung schließen, wie sie bereits bei der Mischkristallbildung während des Reaktionsbrandes diskutiert wurde. (Kap. 4.1.3).

Mit steigender Nd_2O_3 -Konzentration läßt sich aber auch eine Zunahme der Enddichte der PZT-Proben bei der kurzen Haltezeit (15 min) der Dilatometersinterungen feststellen. Ursache hierfür ist die mit der Nd-Dotierung zunehmende Reduzierung der Kornwachstumsgeschwindigkeit, da eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit zu Poreneinschlüssen im Korninneren führt, die eine Verlangsamung und vorzeitigen Stillstand der Schwindung zur Folge haben. Insbesondere das am schwächsten dotierte PZT-Pulver ($.125 \text{ mol-\% Nd}_2\text{O}_3$) mit dem stärksten Kornwachstum zeigt deshalb eine vergleichsweise geringe Verdichtungsrate (Abb.27) und Enddichte, obwohl die Verdichtung wegen des hohen Reaktionsgrades ($>95\%$ PZT) sehr homogen verläuft.

4.3. Untersuchungen zum Kornwachstum

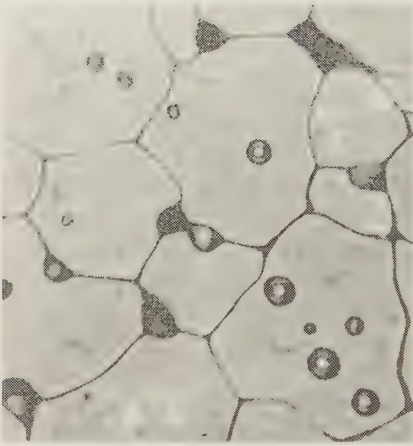
Zum Studium des Kornwachstums wurden isotherme Sinterexperimente bei $T_s = 1100^\circ\text{C}$, 1200°C , 1280°C und 1310°C bzw. 1320°C mit einer maximalen Haltezeit $t_s = 20\text{h}$ unter Sauerstoffatmosphäre entsprechend den Ausführungen in Kap. 3.1. durchgeführt. Von den gesinterten PZT-Proben wurde die Sinterhaut entfernt und die polierten und thermisch geätzten Gefügeanschliffe mit einem halbautomatischen Gefügeanalysator (Kap.3.3.) ausgewertet.

Diese Untersuchungen sollten die Wirkungsweise der Nd_2O_3 -Dotierung auf die Gefügeausbildung aufzeigen, wobei die in Kap. 2.1.3. beschriebene statistische Theorie des Kornwachstums angewendet und einer experimentellen Überprüfung unterzogen werden sollte. In einer Reihe von Vergleichssinterungen wurde vorab sichergestellt, daß weder das Zr/Ti-Verhältnis noch der PbO-Gehalt und der Phasenbestand der PZT-Pulver einen nennenswerten Einfluß auf das Kornwachstum der PZT-Mischkristalle während des Sinterns ausüben.

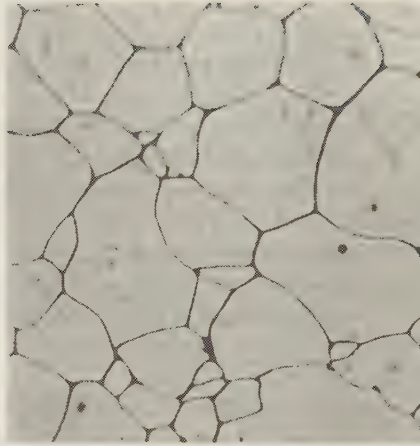
Parallel zu den Gefügeanalysen wurde zusätzlich der Massenverlust der PZT-Proben nach der Sinterung in Abhängigkeit von der Temperatur T_s und Haltezeit t_s durch Wägung ermittelt, um eine Kontrolle des PbO-Gehaltes der Mischkristalle zu ermöglichen.

4.3.1. Einfluß der Nd_2O_3 -Konzentration

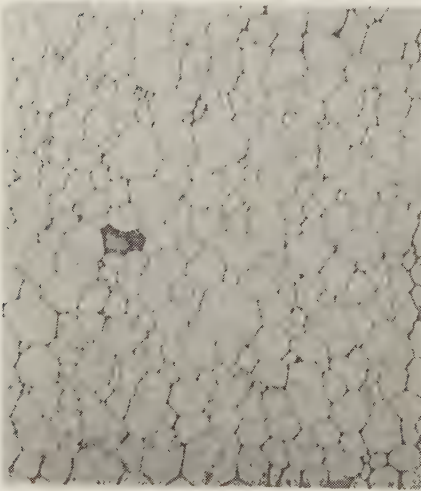
Die Gefügestrukturen in Abb. 29 von PZT-Keramiken der Zusammensetzung $\text{Pb}_{1.03-3y}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + y \text{Nd}_2\text{O}_3$ zeigen den starken Einfluß der Nd_2O_3 -Dotierung auf die Gefügeausbildung. Kleine Nd_2O_3 -Konzentrationen haben eine grobkörnige, aber auch poröse PZT-Keramik zur Folge, wogegen



(a) 1280°C



(b) 1280°C



(c) 1280°C



(d) 1280°C

Abb. 29 : Gefügestrukturen von $\text{Pb}_{1.03-3\text{Y}}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + \text{Y Nd}_2\text{O}_3$ nach Sinterung bei $T_s = 1280^\circ\text{C}$ u. $t_s = 10\text{h}$

große Nd_2O_3 -Gehalte ein feinkörniges und sehr dichtes Material ergeben. Die quantitative Auswertung dieser Gefüge liefert die in Abb. 30a, b dargestellte Dotierungsabhängigkeit der mittleren Kristallitgröße $\bar{D}$ für isochrone und isotherme Sinterungen. $\bar{D}$ wurde aus den gemessenen mittleren Kreisdurchmessern $\bar{s}$ (aus ca. 300 Kristalliten) näherungsweise mit Hilfe der stereologischen Umrechnung $\bar{D} \approx \frac{4}{\pi} \bar{s}$ ermittelt /53/.

Kleinste Nd_2O_3 -Zusätze ($\leq .375$ mol-%) lösen ein sehr starkes Kornwachstum aus mit einem deutlichen Maximum bei .125 mol-%. Die weitere Zugabe von Nd_2O_3 verursacht eine kontinuierliche Reduzierung der Kristallitgröße. Die Ergebnisse für die Sinterungen mit der kleinsten Haltezeit (1280°C , 15 min, Abb. 30a) und der niedrigsten Temperatur (1100°C , 120 min, Abb. 30b) verdeutlichen, daß bereits die Anfangskristallitgröße der PZT-Rohlinge mit zunehmender Nd_2O_3 -Konzentration abnimmt, wie schon bei der Partikelgrößenanalyse der PZT-Pulver vermutet wurde (Kap. 4.1.2.).

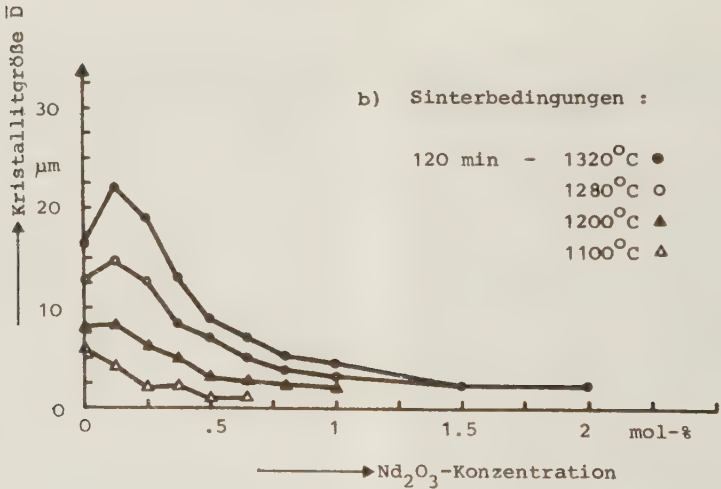
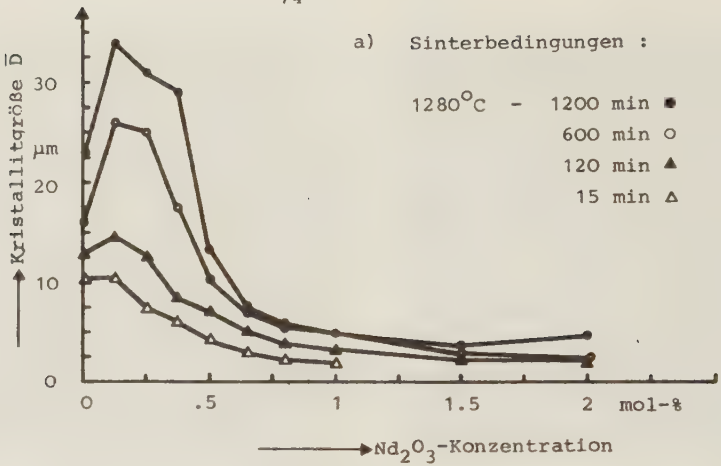


Abb. 30 : Mittlere Kristallitgröße $\bar{D}$ in Abhängigkeit von der Nd_2O_3 -Konzentration für
 a) isotherme und b) isochrone Sinterung
 (Heizrate : 8 K/min)

4.3.2. Anwendung der statistischen Kornwachstumstheorie

Um die Kinetik des Kornwachstums zu studieren, wurde die statistische Theorie (Kap. 2.1.3.) auf zwei PZT-Zusammensetzungen mit einem Nd_2O_3 -Gehalt von .125 mol-% und 1 mol-% übertragen, die einen deutlichen Unterschied der Wachstumsgeschwindigkeit erkennen lassen. Bei .125 mol-% Nd_2O_3 wird ein Maximum der Kristallitgröße der PZT-Keramik beobachtet, während eine Dotierung von 1 mol-% Nd_2O_3 ein stark gehemmtes Kornwachstum ergibt, das jedoch noch eindeutig analytisch nachweisbar ist.

Aufgrund der ausgewählten Sinterbedingungen lassen sich bereits folgende Überlegungen zum Kornwachstum anstellen:

Im Bereich der Sintertemperaturen zwischen 1100°C und 1300°C liegt nach dem PZT-Phasendiagramm (Abb.7) eine kubische Kristallitstruktur vor, die ein isotropes Kornwachstum mit einer Kristallform, die durch Kugeln approximiert werden kann, erwarten läßt. Die homogene Gefügeausbildung bezüglich Kristallitgröße und -form in Abb. 29 bestätigt diese Schlußfolgerung. Entsprechend dem PZT-Hochtemperatur-Phasendiagramm in Abb. 10 tritt auch bei der höchsten Sintertemperatur $T_s = 1320^\circ\text{C}$ noch keine Schmelzphase auf, die den Kornwachstumsmechanismus verändern könnte; ausgenommen die durch den PbO-Überschuß bei 700°C ausgebildete PbO-reiche Flüssigphase (Bleisilicat-Schmelze). Diese Schmelzphase verliert sich jedoch während der Sinterung durch PbO-Abdampfung und dürfte somit ohne Wirkung auf die Kornwachstumsexperimente oberhalb 1100°C sein. Bei der niedrigsten Sintertemperatur $T_s = 1100^\circ\text{C}$ liegen bereits Keramikproben vor, die eine Sinterdichte $\rho_s/\rho_{\text{theo.}}$ von ca. 90% besitzen und Gefügegebiete enthalten, deren Kornwachstum nahezu unbeeinflusst von Poren ist. Somit werden die in der statistischen Kornwachstumstheorie angenommenen Voraussetzungen mit den durchgeführten Sinterexperimenten hinreichend erfüllt.

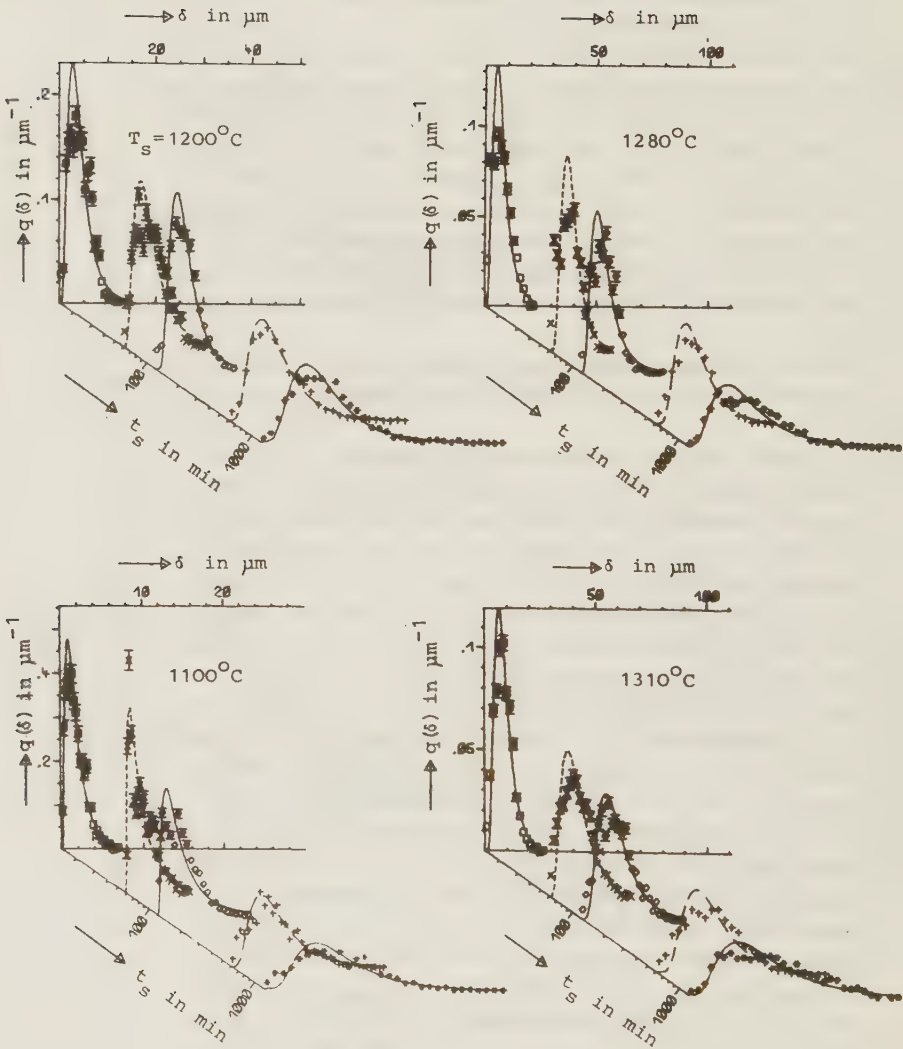


Abb. 31 : Gemessene Kreidurchmesserverteilung $q(\delta)$
für PZT dotiert mit .125 mol-% Nd_2O_3

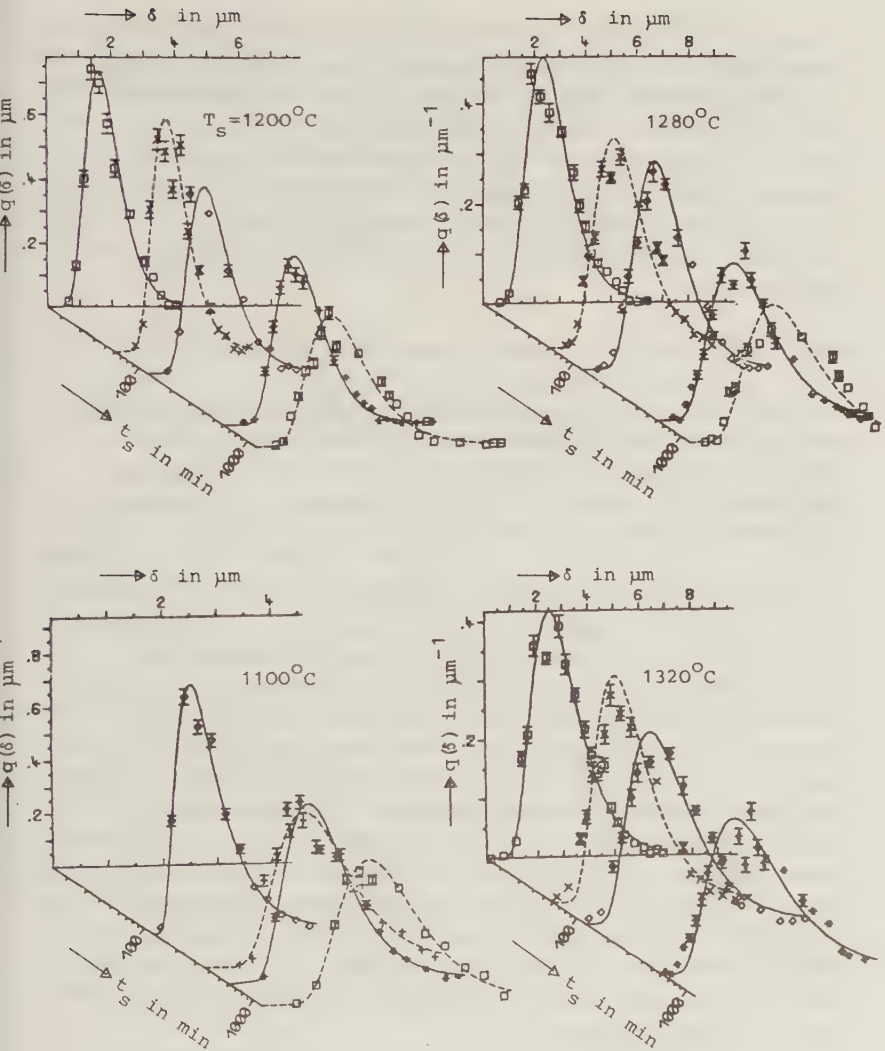


Abb. 32 : Gemessene Kreisdurchmesserverteilung $q(\delta)$
für PZT dotiert mit 1 mol-% Nd_2O_3

In Abb. 31 und Abb. 32 sind die gemessenen Häufigkeitsverteilungen $q(\delta)$ der Kreisdurchmesser des Gefügeanschliffes in Abhängigkeit von der Sintertemperatur T_s und der Haltezeit t_s für die beiden Nd_2O_3 -Konzentrationen .125 mol-% und 1 mol-% dargestellt. Die aus Einzelpunkten aufgebauten Meßkurven lassen sich im Rahmen der statistischen Unsicherheit der Repräsentanz des analysierten Gefügeanschliffes mit einer log-Normalverteilung (durchgezogene Kurven) gut approximieren.

Die Entwicklung der Kreisdurchmesserverteilungen $q(\delta)$ des mit .125 mol-% Nd_2O_3 dotierten PZT's in Abb. 31 zeigt die für ein normales Kornwachstum zu erwartenden Veränderungen. Mit zunehmender Sintertemperatur T_s und Haltezeit t_s werden die Verteilungskurven zu höheren Durchmessern δ verschoben und zusätzlich verbreitert, wobei allerdings die Kurvenform unverändert bleibt.

Auch für das mit 1 mol-% Nd_2O_3 dotierte PZT (Abb.32), dessen Kornwachstum stark gehemmt ist, gilt prinzipiell der gleiche Sachverhalt. Es wird nun angenommen, daß die beobachtete Wachstumshemmung durch den in der statistischen Kornwachstumstheorie definierten Inhibitoreffekt ausgelöst wird. Eine kristallitgrößenabhängige Inhibitorwirkung (Fall 2 in Kap. 2.1.3.2.), wie sie bei geringer Diffusionsgeschwindigkeit der Dotierungsatome längs der Korngrenze auftreten kann, ist auszuschließen, da die hierfür typische Aufsteilung der Verteilungskurven (vergl. Abb. 5) ausbleibt. Für die folgenden Untersuchungen muß deshalb ein Inhibitoreffekt betrachtet werden, der aufgrund einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit eine für alle Kristallite konstante Hemmung zur Folge hat und während des Kornwachstums ansteigt (wie in Fall 1, Kap. 2.1.3.2. abgeleitet).

Die weitere Auswertung erfolgt mit Hilfe eines von G. Tomandl erstellten Rechenprogrammes "TOTGZ" (Inst. für Werkstoffwissenschaften III, Univ. Erlangen/Nürnberg). Aus den gefitteten log-Normalverteilungen in Abb. 31 bzw. 32 werden zunächst die korrigierten Kreisdurchmesser-
verteilungen $q_k(s, t)$ berechnet (vergl. Kap. 3.3.2.), damit deren Momente R_n Gl. (17) ermittelt und diese in Gl. (25) eingesetzt, wobei verschiedene D_m angenommen werden.

$$(25) \quad \frac{R_3}{R_2}(t) = \frac{R_3}{R_2}(t=0) + \\ + 3 C_{kO} \int_0^t \exp\left(-\frac{3\pi}{4} \frac{R_2}{R_1} \frac{R_2}{D_m}\right) \left(\frac{3\pi^2}{32} \frac{R_0}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right) dt$$

Anhand der Auftragung von $R_3/R_2(t)$ gegen $\int_0^t \dots dt (=I(t))$ kann nun geprüft werden, inwieweit die berechneten Meßdaten den von der Theorie geforderten linearen Zusammenhang erfüllen.

In Abb. 33a-c und Abb. 34a-c sind die Ergebnisse dieser Auswertungen für die beiden Nd_2O_3 -Dotierungen dargestellt. Die eingezeichneten Geraden wurden mittels Least-Square-Fits aus den Geradenpunkten berechnet. Diese Geraden sind nur bis zum Abzissenwert des äußersten Datenpunktes gezeichnet und lassen somit die Abweichung der Geradenanpassung von den berechneten Datenpunkten anhand des Ordinatenabstandes erkennen. Bei dieser Beurteilung sind die Isothermen der höheren Sintertemperaturen besonders zu beachten, da sie ein stärkeres Kornwachstum verursachen und signifikantere Veränderungen erwarten lassen.

Für den Dotierungsfall mit .125 mol-% Nd_2O_3 wurden drei verschiedene D_m -Werte (30 μm , 50 μm , ∞) angesetzt. Die

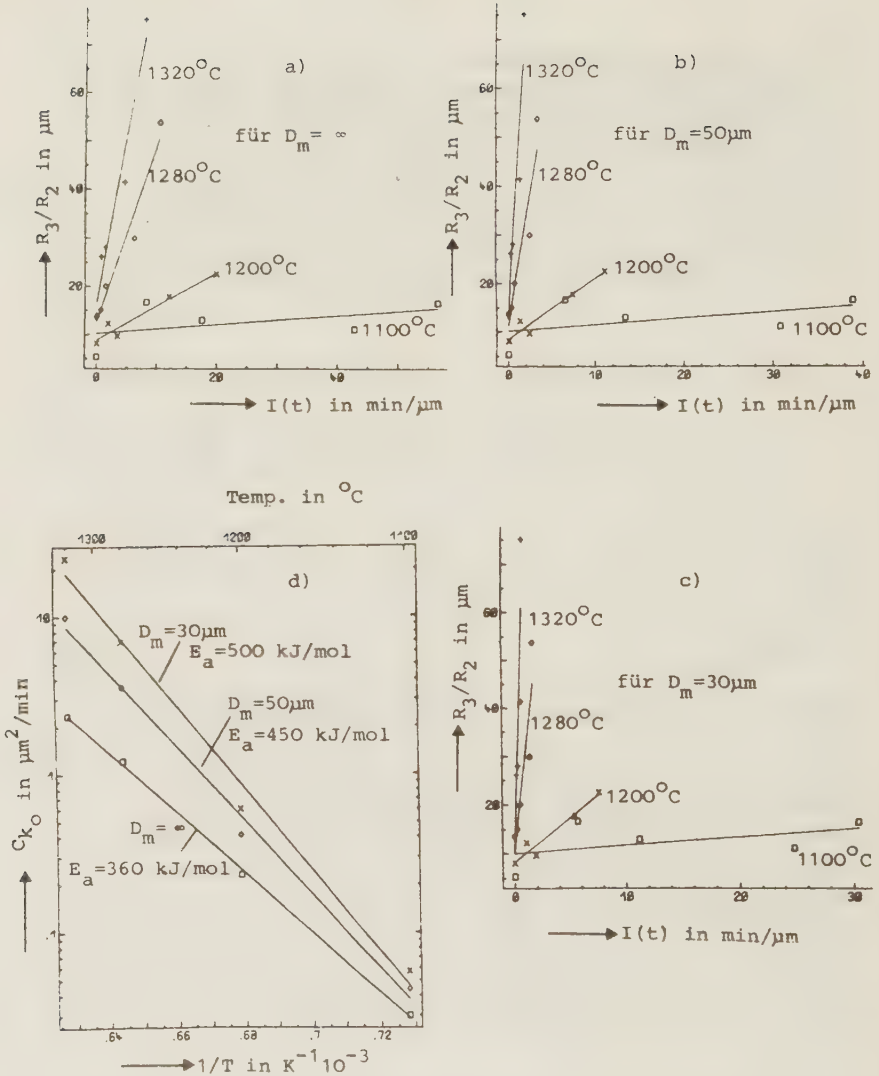


Abb. 33 : Kornwachstumsdarstellungen nach Gl.(25)
 für PZT dotiert mit .125 mol-% Nd_2O_3
 a) für $D_m = \infty$, b) für $D_m = 50\mu\text{m}$, c) für $D_m = 30\mu\text{m}$
 d) Arrheniusplot von C_{K_O}

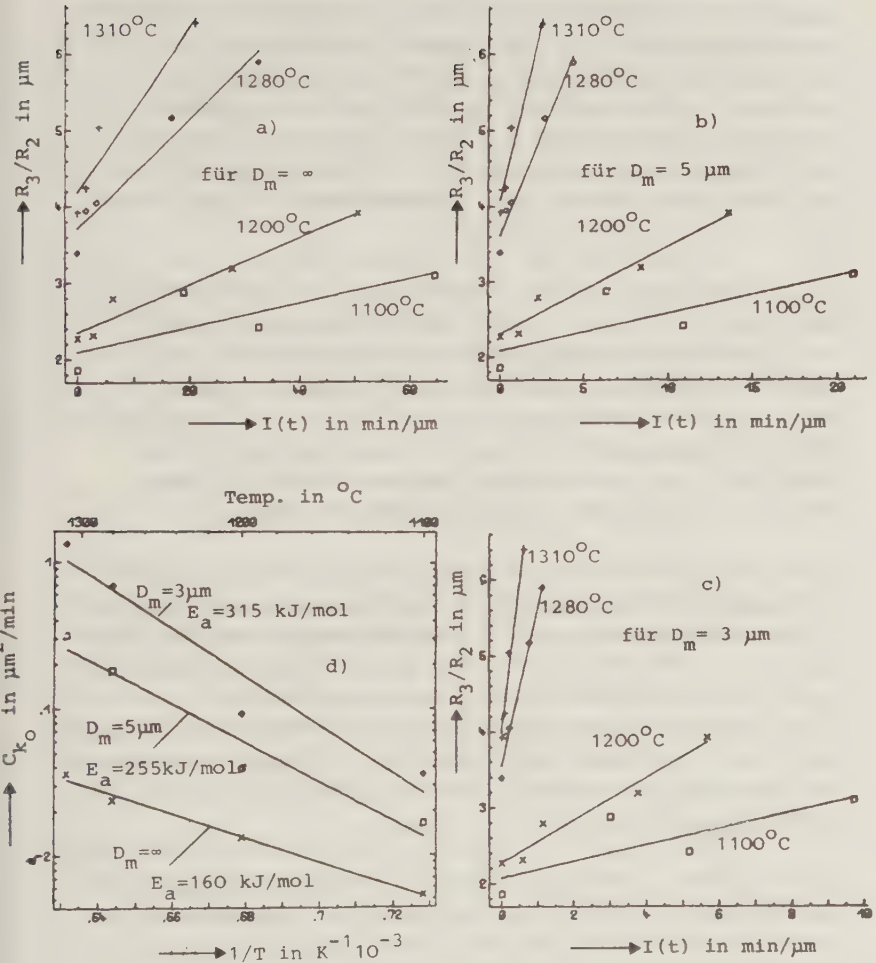


Abb. 34 : Kornwachstumsdarstellungen nach Gl.(25)

für PZT dotiert mit 1 mol-% Nd_2O_3

a) für $D_m = \infty$, b) für $D_m = 5 \mu\text{m}$, c) für $D_m = 3 \mu\text{m}$,

d) Arrheniusplot von C_{kO}

Kornwachstumsdarstellungen der Abb. 33a-c verdeutlichen anhand der Ordinatenabstände zwischen Meßdaten und Geradenfit, daß die Datenpunkte mit steigendem D_m immer besser den geforderten linearen Zusammenhang erfüllen, wobei $D_m = \infty$ das beste Resultat liefert. Im Sinne der statistischen Kornwachstumstheorie kann somit gefolgert werden, daß bei einer Dotierungskonzentration von .125 mol-% Nd_2O_3 ein unbehindertes Kornwachstum ohne Inhibitoreffekt ($C_k = C_{k_0}$ für $D_m = \infty$, vergl. Gl.(25)) vorliegt.

Für den Dotierungsfall mit 1 mol-% Nd_2O_3 mit $D_m = 3 \mu m, 5 \mu m, \infty$ (Abb.34a-c) zeigt sich jedoch, daß die Geradenbedingung mit kleiner werdendem D_m immer besser erfüllt wird. Die beste Übereinstimmung wird für $D_m = 3 \mu m$ erreicht. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß die bereits beobachtete Kornwachstumshemmung bei einer Dotierung mit 1 mol-% Nd durch den in der statistischen Kornwachstumstheorie angenommenen Inhibitoreffekt beschrieben werden kann.

In den Abb. 33d und 34d ist in Form eines Arrheniusplots die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten C_{k_0} wiedergegeben, der aus den Geradensteigungen der Abb. 33a-c und 34a-c errechnet wurde. Mit sinkendem D_m , d.h. wachsendem Inhibitoreffekt, nehmen die C_{k_0} -Werte entsprechend $C_{k_0} = C_k \exp(D/D_m)$ für ein gegebenes C_k zu. Da sich dies besonders stark bei hohen Temperaturen (großes C_k) auswirkt, werden auch die Steigungen der Arrheniusgeraden und damit die Aktivierungsenergien E_a mit abnehmendem D_m größer.

Die Unsicherheit der D_m -Bestimmung hat somit auch eine gewisse Schwankungsbreite von E_a zur Folge. Auch die Kornwachstumsdarstellungen nach Gl.(25) in Abb. 33-34 unterliegen bestimmten Meßfehlern, die vorwiegend von der Genauigkeit der gemessenen Kreisdurchmesser- und -höhenverteilungen $q(\delta)$ abhängen. Neben der grundsätzlichen statistischen Unsicherheit der Repräsentanz können zusätzliche Fehler im Bereich kleinster und größter Kristallite bzw. Kreisdurchmesser δ auftreten (vergl. Kap.3.3.2.), die zu Fehlern bei

der Berechnung der Momente $R_n = \int_0^{\infty} \delta^n q(\delta) d\delta$ führen. Fehler im Bereich kleiner Kreisdurchmesser δ wirken sich dabei besonders auf die niederen Momente $n \leq 1$ aus. Fehler im Bereich großer Kreisdurchmesser δ beeinflussen die höheren Momente $n \geq 2$. So ergibt z.B. die Wichtung von $q(\delta)$ mit δ^3 die Volumenhäufigkeitsverteilung, die von großen δ -Werten (hoher Volumenanteil) stärker geprägt wird als von kleinen δ -Werten (kleiner Volumenanteil).

Leider lassen sich die Meßfehler und ihre Auswirkungen auf die Ergebnisse nur in der obigen, qualitativen Form diskutieren. Es läßt sich jedoch feststellen, daß die statistische Kornwachstumstheorie im Rahmen dieser Meßgenauigkeit das analysierte Kornwachstum zufriedenstellend beschreibt.

4.3.3. Kontrolle des PbO-Gehaltes

Während der Sinterung tritt eine kontinuierliche PbO-Verdampfung auf, die bei den Kornwachstumsexperimenten durch die Bestimmung des Massenverlustes (Wägung) der PZT-Proben kontrolliert wurde. Der gesamte PbO-Verlust in Bezug auf die eingewogenen PZT-Zusammensetzungen, die einen PbO-Überschuß von 3 mol-% enthalten, ergibt sich aus dem Massenverlust nach dem Reaktions- und Sinterbrand.

In Abb. 35a-c ist der gemessene PbO-Verlust an einigen Beispielen in Abhängigkeit von der Sinterdauer t_s , der Sintertemperatur T_s und der Nd_2O_3 -Konzentration wiedergegeben. Der PbO-Verlust nach dem Reaktionsbrand beträgt bei allen untersuchten Zusammensetzungen ca. .8 mol-% und ist in den Abbildungen eingezeichnet (gestrichelte Horizontale). Erwartungsgemäß nimmt der PbO-Verlust mit wachsender Sintertemperatur T_s und Haltezeit t_s zu.

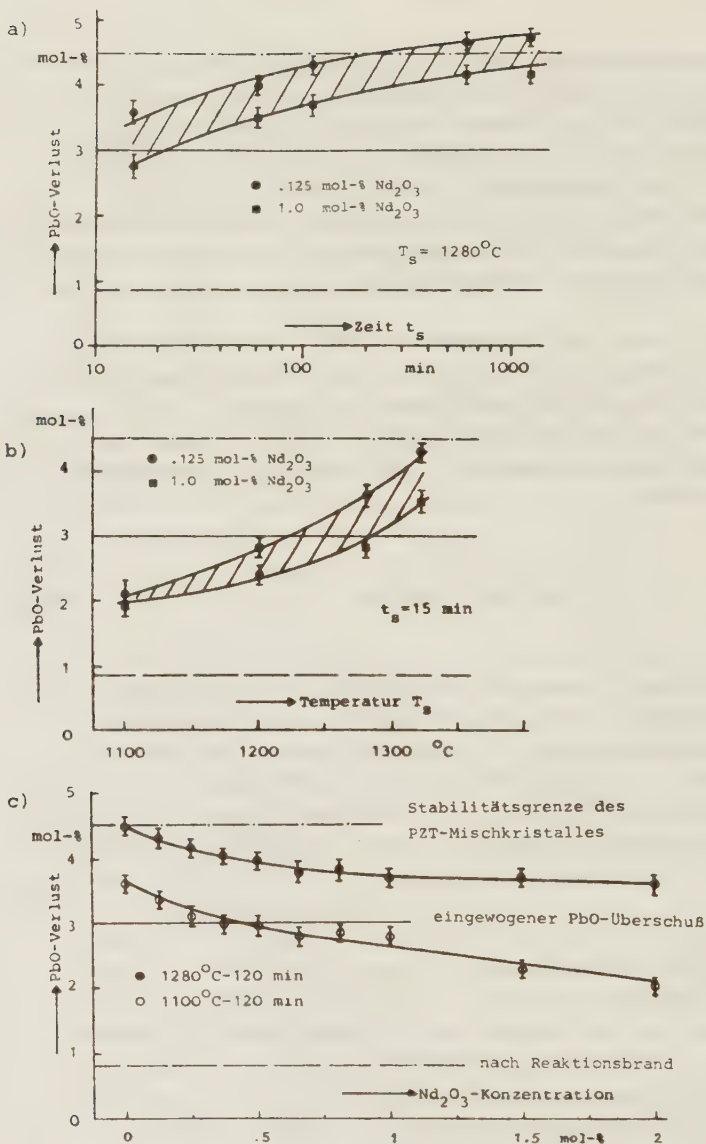


Abb. 35 : PbO-Verlust für $\text{Pb}_{1.03-3y}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + y \text{Nd}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von:

- a) Sinterdauer t_s , b) Sintertemperatur T_s
c) Nd_2O_3 -Konzentration

Bei mittleren Sintertemperaturen und Haltezeiten wird dabei die 3-mol-%-Grenze (durchgezogene Horizontale) erreicht. D.h., daß der eingewogene PbO-Überschuß abgedampft ist und die stöchiometrische PZT-Zusammensetzung vorliegt. Darüber hinausgehende PbO-Verluste führen dann zu einer Erhöhung der intrinsischen Pb- und O-Leerstellenkonzentration (Schottky-Fehlordnung). Bei den höchsten Haltezeiten wird schließlich die Stabilitätsgrenze des PZT-Mischkristalles überschritten, die nach /17,31/ bei 1.5 mol-% PbO-Defizit der stöchiometrischen PZT-Verbindung liegt bzw. bei 4.5 mol-% PbO-Verlust (strichpunktierte Horizontale) der hier verwendeten PZT-Zusammensetzungen (3 mol-% PbO-Überschuß). Im Keramikgefüge treten dann, vorwiegend im Randbereich der Proben, ZrO_2 -Ausscheidungen auf, wie in Abb. 36a,b veranschaulicht.

Die mit abnehmender Nd_2O_3 -Konzentration steigenden PbO-Verluste (Abb. 35c) sind wahrscheinlich auf eine unzureichende Dichte bzw. hohe freie Oberfläche der niedrig dotierten PZT-Proben (Kap. 4.3.2.) zurückzuführen, die eine höhere Verdampfungsrate des PbO's verursachen. Die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des PbO-Verlustes der nicht explizit aufgeführten Nd-Dotierungen liegen im schraffierten Bereich der Abb. 35a,b.

Diese Untersuchungen zeigen, daß lediglich bei niedrigen Sintertemperaturen und Haltezeiten noch geringe PbO-Überschüsse vorliegen und nur bei höchsten Temperaturen und Haltezeiten erste ZrO_2 -Ausscheidungen auftreten, deren Einfluß auf das Kornwachstum nur von untergeordneter Bedeutung sein dürfte. Die Zunahme der Pb- und O-Leerstellenkonzentration bei mittleren Sintertemperaturen und Haltezeiten wird zwar die Volumendiffusion begünstigen, aber für das durch einen Inhibitoreffekt an den Korngrenzen gesteuerte Kornwachstum ohne Auswirkung bleiben.

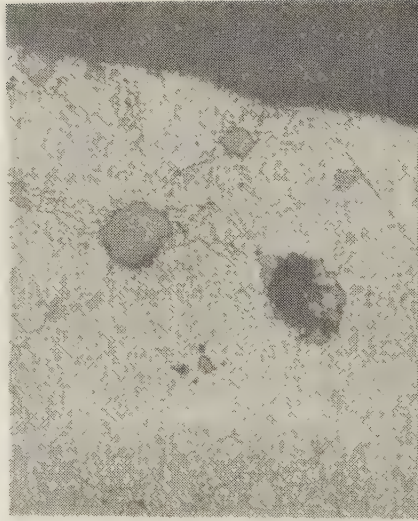
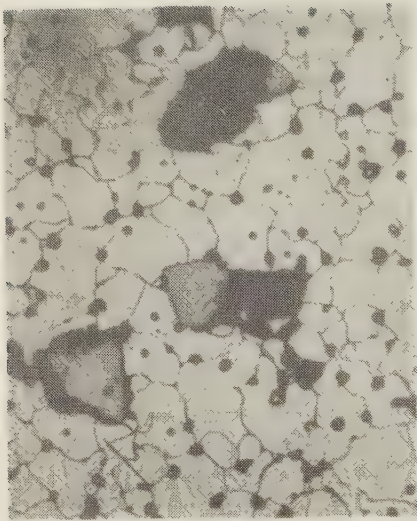


Abb. 36 : ZrO_2 -Ausscheidung im Randbereich der PZT-Proben
a) 0.125 mol-% Nd_2O_3 , $T_s = 1320^\circ\text{C}$, $t_s = 20\text{h}$
b) 1 mol-% Nd_2O_3 , $T_s = 1320^\circ\text{C}$, $t_s = 20\text{h}$ (inter-
kristalline Risse durch ZrO_2 -Phasenübergang
bei 1000°C)

4.4. Untersuchung der elektrischen Eigenschaften

Die gesinterten PZT-Keramiken werden abschließend bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften ($\epsilon_r, k_p, T_{kf}, T_C$) charakterisiert, um die Auswirkungen unterschiedlicher Sinterbedingungen (T_s, t_s) und der Neodymdotierung zu untersuchen. Die Meßpunkte der Ergebnisdarstellungen repräsentieren den arithmetischen Mittelwert von mindestens vier Einzelmessungen, deren statistische Abweichung den Abmessungen der eingezeichneten Symbole entspricht. Lediglich den T_{kf} - bzw. T_C -Werten liegen nur zwei bzw. ein Meßresultat zugrunde.

4.4.1. Einfluß der Sinterbedingungen

Der Einfluß von Sintertemperatur T_s und Sinterdauer t_s wurde anhand von PZT-Keramiken der Summenformel $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3 + .01 Nd_2O_3$ mit $.52 \leq x \leq .58$ ermittelt, deren Zusammensetzungen die morphotrope Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal überstreichen und den in der Technik eingesetzten PZT-Materialien entsprechen.

Die Ergebnisse werden stellvertretend am Beispiel der $1200^\circ C$ -Sinterung diskutiert, da hier die höchsten Meßwerte und deutlichsten Veränderungen beobachtet wurden. Die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r gepolter Proben und deren Kopplungsfaktor k_p von dem ZrO_2 -Gehalt x zeigt den charakteristischen Verlauf (Abb.37) mit scharfem Maximum im Bereich der Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal, die demnach bei $x(ZrO_2) \cong .54$ liegt. Es läßt sich jedoch auch ein deutlicher Einfluß der Sinterdauer t_s feststellen. Das ϵ_r - und k_p -Maximum nimmt mit steigendem t_s deutlich an Schärfe und Höhe zu. Parallel hierzu wird der T_{kf} -Verlauf in Abb. 38 nahe der Phasengrenze zunehmend steiler.

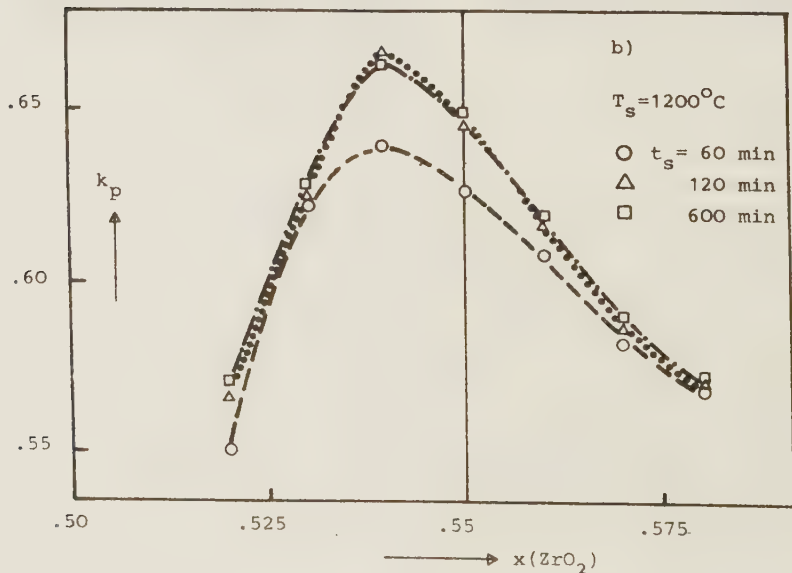
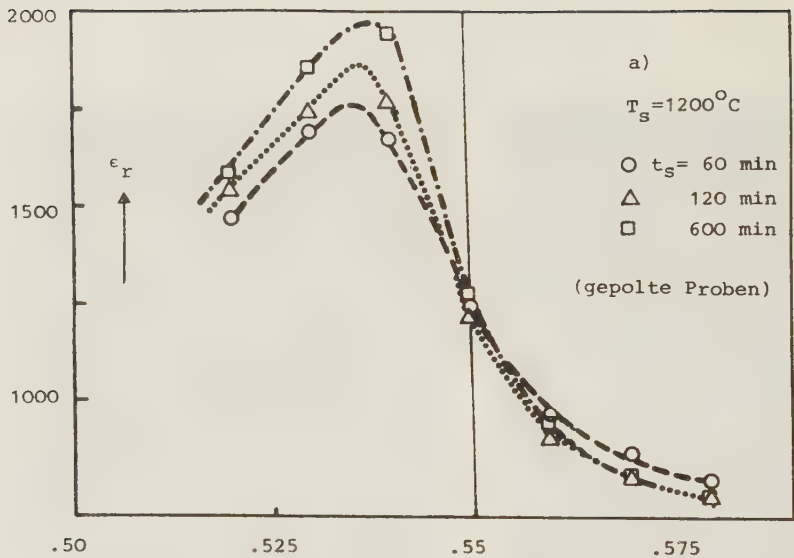


Abb. 37 : a) Relative Dielektrizitätszahl ϵ_r gepolter Proben,
 b) Kopplungsfaktor k_p für $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 0.01 \text{ Nd}_2\text{O}_3$

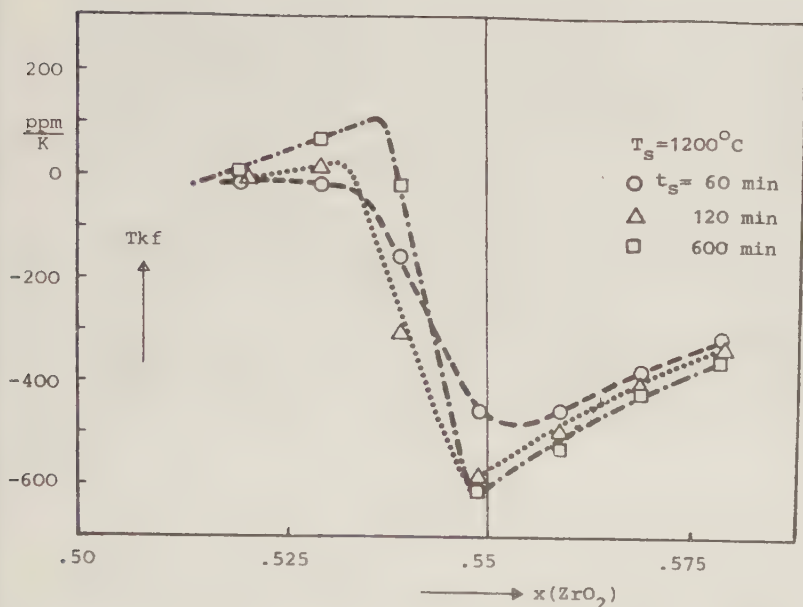


Abb. 38 : Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz T_{kf}
für $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 0.01 \text{Nd}_2\text{O}_3$

Für die höheren Sintertemperaturen $T_s = 1280^\circ\text{C}, 1320^\circ\text{C}$ ergibt sich prinzipiell der gleiche Sachverhalt. Allerdings sind die Effekte wegen den bei kurzen Haltezeiten erreichten Maximalwerten der elektrischen Eigenschaften und ihrer bereits einsetzenden Verschlechterung durch den PbO-Verlust nicht mehr so signifikant. Bei der 1100°C -Sinterung hingegen sind sie aufgrund der noch ungenügenden Gefügeausbildung nicht so charakteristisch entwickelt.

Die Ursache der Eigenschaftssteigerung mit wachsender Sinterzeit t_s wird anhand des T_{kf} -Verlaufes in Abb. 38 besonders deutlich. Das Verhalten des T_{kf} wird durch die Anteile der rhomboedrischen und tetragonalen Phase im

Koexistenzbereich dieser Phasengrenze bestimmt, dessen Breite Δx durch den Abstand von Tkf-Maximum und -Minimum charakterisiert werden kann. Im vorliegenden Fall wird die Breite des Koexistenzgebietes durch die Erhöhung der Sinterdauer t_s von $\Delta x \cong .03$ (60 min) auf $\Delta x \cong .01$ (600 min) reduziert. Diese Zunahme der Phasengrenzscharfe hat notwendigerweise eine Erhöhung der struktursensitiven Materialkonstanten zur Folge und stellt deshalb die wesentliche Ursache der beobachteten Eigenschaftsentwicklung dar.

Demgegenüber dürfte dem Einfluß der Korngröße bzw. Keramikdichte, die mit t_s von ca. $2 \mu m$ auf $4 \mu m$ bzw. von 94% auf 96% anwachsen, nur eine untergeordnete Bedeutung zukommen.

4.4.2. Einfluß der Nd_2O_3 -Konzentration

Die Auswirkung der Nd_2O_3 -Dotierung wurde an Proben der Zusammensetzung $Pb_{1.03-3y}(Zr_{.53}Ti_{.47})O_3 + y Nd_2O_3$ mit $0 \leq y \leq .02$ untersucht und wird stellvertretend am Beispiel der Sinterung bei $T_s = 1280^\circ C$, $t_s = 120$ min dargestellt.

In Abb. 39 a,b ist die Nd_2O_3 -Abhängigkeit von ϵ_r (gepolt/ungepolt), k_p und Tkf graphisch wiedergegeben. Dabei müssen insbesondere die Porosität und die Korngröße der PZT-Keramik beachtet werden, die empfindlich von der Nd_2O_3 -Konzentration abhängen.

Im Bereich mittlerer Nd_2O_3 -Gehalte ist die Porosität der untersuchten Proben nahezu konstant (ca. 3%). Lediglich die geringen Dichten von undotiertem und mit .125 mol-% Nd_2O_3 dotiertem PZT (Porosität ca. 6%-8%), sowie mit 1.5 mol-% bzw. 2 mol-% Nd_2O_3 dotiertem PZT (Porosität ca. 8%-10%) haben nach der logarithmischen Mischungsregel /6/ eine Verringerung der Dielektrizitätskonstanten von ca. 40%-50% zur Folge.

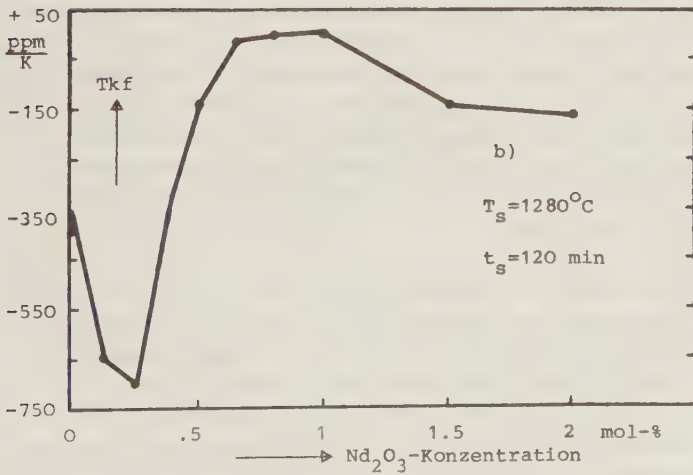
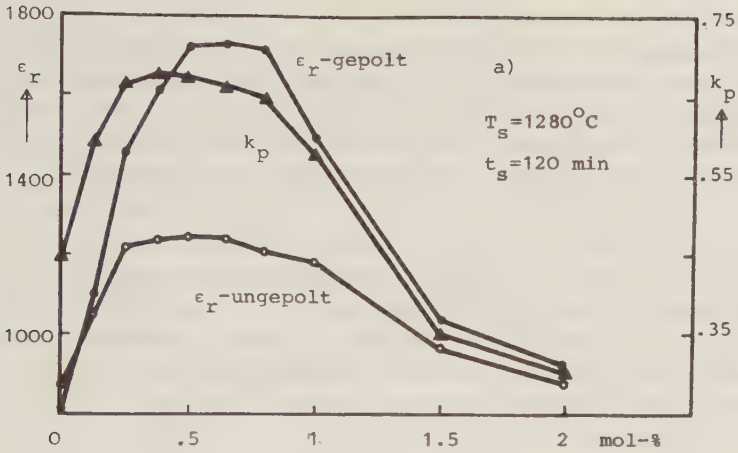


Abb. 39 : Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Nd₂O₃-Konzentration für Pb_{1.03-3y}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ + y Nd₂O₃

a) Relative Dielektrizitätszahl ϵ_r (gepolt/ungepolt)
 Kopplungsfaktor k_p

b) Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz Tkf

Die mittlere Korngröße nimmt mit der Neodymdotierung um etwa eine Größenordnung ab. Sinterungen bei unterschiedlichen Haltezeiten für eine Nd_2O_3 -Konzentration von .125 mol-%, die ähnliche Unterschiede in der Korngröße ergeben, führen jedoch nur zu geringen Veränderungen der elektrischen Werte.

Die Hauptursache der auftretenden Veränderungen von ϵ_r , k_p und Tkf scheint vielmehr eine Verschiebung des Phasenüberganges rhomboedrisch-tetragonal zu sein. Aus der Nd_2O_3 -Abhängigkeit des Tkf in Abb. 39b kann im Zusammenhang mit der charakteristischen ZrO_2 -Abhängigkeit des Tkf in der Nähe der morphotropen Phasengrenze in Abb. 38 folgendes geschlossen werden:

Ausgehend von einer PZT-Zusammensetzung mit 1 mol-% Nd_2O_3 (und $x(\text{ZrO}_2) = .53$), die mit $\text{Tkf} = +25 \text{ ppm/K}$ im tetragonalen Phasengebiet liegt, ist bei abnehmender Nd_2O_3 -Konzentration mit der Verringerung des Tkf eine kontinuierliche Verschiebung zum rhomboedrischen Phasengebiet feststellbar. Dieser Übergang vom tetragonalen zum rhomboedrischen Verhalten der elektrischen Eigenschaften mit abnehmender Neodymdotierung entspricht einer Erhöhung des ZrO_2 -Anteiles x um ca. .03 und wird somit die Eigenschaftsbildung der PZT-Keramik bestimmen.

Analog dazu nimmt auch die Curie-Temperatur T_c in Abb. 40 kontinuierlich mit wachsender Nd_2O_3 -Konzentration ab. Dies ist auf die Substitution des Pb-Ions durch das kleinere Nd-Ion und die damit verbundene Pb-Leerstellenbildung zurückzuführen, die zu einer Destabilisierung der ferroelektrischen Phasen führt. Zusätzlich zeigen die in Abb. 40 eingetragenen Curie-Peaks (Temperaturabhängigkeit von ϵ) eine deutliche Verbreiterung bei hohen Nd_2O_3 -Gehalten, was auf innere Spannungen und lokale Inhomogenitäten der chemischen Zusammensetzung schließen läßt. Letztere sind möglicherweise für die niedrigen Eigenschaftswerte (ϵ_r , k_p) der höchstdotierten PZT-Keramiken verantwortlich.

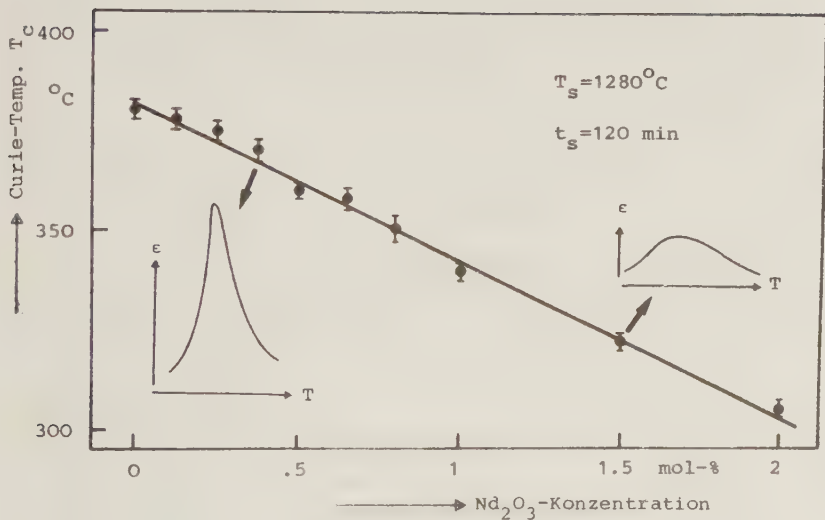


Abb. 40 : Curie-Temperatur T_C für $\text{Pb}_{1.03-3y}(\text{Zr}_{.53}\text{Ti}_{.47})\text{O}_3 + y \text{Nd}_2\text{O}_3$

5. Diskussion

5.1. Verdichtungsprozeß

Eine charakteristische Schwindungskurve für Nd-dotiertes Bleizirkonat-Titanat mit PbO-Überschuß ist in Abb. 41 dargestellt. Der Verdichtungsprozeß kann hiernach in zwei Stadien unterteilt werden - eine langsame Anfangs- und eine rasche Hauptverdichtung.

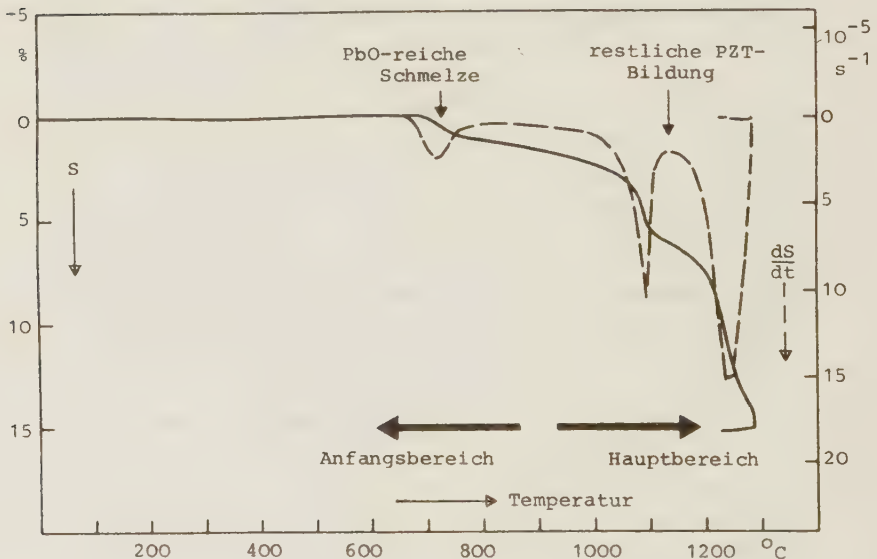


Abb. 41 : Charakteristische Schwindungskurve für
Nd dotiertes PZT mit PbO-Überschuß

Die Anfangsverdichtung bei ca. 700°C, die von der Höhe des PbO-Überschusses abhängt (Kap. 4.2.2.), wird von einer PbO-reichen Schmelzphase, vermutlich Bleisilicat, ausgelöst, deren Mengenanteil jedoch unter 1 mol-% liegen wird.

Die dabei auftretende geringe Schwindung S und der anschließende Abfall der Schwindungsrate dS/dt lassen auf einen Umordnungsmechanismus schließen. Eine beschleunigende Wirkung der Schmelzphase auf die Verdichtung des Hauptbereiches, wie sie von Kingon /32/ gefunden wurde, kann im vorliegenden Fall nicht beobachtet werden, da im Gegensatz zu den Experimenten von Kingon der PbO -Überschuß des PZT's während des Sinterns nicht konstant bleibt. Vielmehr verschwindet die Schmelze weitgehendst durch die fortschreitende Verdampfung der PbO -Komponente, sodaß der Verdichtungsmechanismus zunehmend durch Festkörperdiffusion bestimmt wird.

Im Haupt- und Endbereich wird somit die Verdichtungskinetik durch Leerstellendiffusion nach dem Coble-Modell /7/ erfolgen, mit Poren als Leerstellenquellen und Korngrenzen als Leerstellensenken. Poren an der Korngrenze werden dabei rascher schrumpfen, als Poren im Korninneren, da im allgemeinen die Geschwindigkeit der Korngrenzendiffusion gegenüber der der Volumendiffusion erhöht ist. Atkin und Fulrath /33/ schließen aus ihren Untersuchungen über die O_2 -Partialdruckabhängigkeit der Sinterkinetik von undotiertem PZT, daß die Verdichtung durch die Sauerstoffleerstellen, die langsamste Diffusionsspezies, gesteuert wird. Zur gleichen Ansicht gelangen Prisedskii, Gusakova und Klimov in /40/ durch die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten für den "initial stage" des PZT-Sinterns und deren Vergleich mit Selbstdiffusionskoeffizienten ähnlicher Perowskite ($SrTiO_3$, $PbZrO_3$...).

Die Verdichtung im Hauptbereich wird bei den hier untersuchten PZT-Proben, die geringe Mengen $PbTiO_3$ enthalten, von einem Expansionseffekt überlagert, der die Schwindungsrate zwischenzeitlich verringert und vom Reaktionsgrad bzw. Phasenbestand der PZT-Pulver abhängt (Kap. 4.2.1.). Dieser Expansionseffekt kann qualitativ als sog. Kirkendall-Effekt durch die gegenüber den Zr-Ionen höhere Diffusionsgeschwindigkeit der Ti-Ionen bei der PZT-Bildung erklärt werden, wie

von Nakamura, Chandratreya und Fulrath /51/ anhand von Untersuchungen des Reaktionssinterns von PbZrO_3 - PbTiO_3 -Mischungen nachgewiesen wurde. Bei der Diskussion von PZT-Schwindungskurven muß deshalb stets auf die Phasenzusammensetzung der verwendeten Pulver geachtet werden.

Für PZT mit geringen Nd_2O_3 -Zusätzen ($< .25 \text{ mol-\%}$) wird die Verdichtungsrate im Hauptbereich aufgrund des starken Kornwachstums deutlich gehemmt (Kap. 4.2.3., Kap. 4.3.1.). Das bereits nach der Anfangsverdichtung einsetzende Kornwachstum führt zwar zunächst zu einer erhöhten Schwindungsrate (Abb. 27), doch wie das Gefügebild eines mit $.125 \text{ mol-\%}$ Nd_2O_3 dotierten PZT's in Abb. 29 erkennen läßt, werden im weiteren Verlauf des Kornwachstums die Poren im Kristallitinneren eingeschlossen oder an den Korngrenzen zu sinterinaktiven Poren vereinigt. Dies führt zu einer reduzierten Verdichtungsrate und einem vorzeitigen Verdichtungsstillstand bei geringen Keramikdichten, da für eine vollständige Poreneliminierung nur noch die langsamere Volumendiffusion zur Verfügung steht.

Bei höheren Nd_2O_3 -Konzentrationen ($> .25 \text{ mol-\%}$) setzt das Kornwachstum aufgrund einer Nd-induzierten Wachstumshemmung erst in der Endphase der Hauptverdichtung ein und ermöglicht eine geringe Porosität der PZT-Keramik. Die mit wachsender Nd-Dotierung zu beobachtende Verschiebung der Hauptverdichtung zu höheren Temperaturen, die gleichbedeutend mit einer Verlangsamung der ablaufenden Diffusionsvorgänge ist, muß auf die grundsätzliche geschwindigkeitshemmende Wirkung des Neodyms zurückgeführt werden (Kap. 5.4.).

Für detaillierte Studien müssen quantitative Untersuchungen isothermer Schwindungsexperimente erfolgen, die dann nähere Aufschlüsse über die Kinetik der Verdichtungsmechanismen und den Einfluß der Neodym-Dotierung erbringen können.

5.2. Kornwachstumsprozeß

Das Kornwachstum von PZT hängt stark von der Nd_2O_3 -Dotierung ab, mit einem Maximum der Kornwachstumsgeschwindigkeit bei .125 mol-% Nd_2O_3 und einer zunehmenden Wachstumshemmung bei weiterer Dotierungszugabe. Die analysierten Gefüge ergeben in allen Fällen monomodale Kristallitgrößenverteilungen, die auf ein normales Kornwachstum schließen lassen. Die Dotierung mit Nd_2O_3 löst lediglich eine Reduzierung der Kornwachstumsgeschwindigkeit aus, ohne den Wachstumshabitus zu verändern. Die zu beobachtende Zunahme des Kornwachstums bei .125 mol-% Nd_2O_3 gegenüber dem undotierten PZT (Kap. 4.3.1.) wird möglicherweise von einem Kompensationseffekt hinsichtlich der Wachstumsbehinderung von Verunreinigungen (ca. 2000 ppm) oder aber von einer Beschleunigung der Diffusionsvorgänge durch die von der Nd-Dotierung ausgelösten Pb-Leerstellenbildung verursacht, wobei der später zu beobachtende Inhibitoreffekt noch nicht wirksam ist.

Die Anwendung der von H. J. Oel und G. Tomandl entwickelten statistischen Theorie des Kornwachstums liefert für den Fall eines mit .125 mol-% und 1 mol-% Nd_2O_3 dotierten PZT's folgende Ergebnisse:

Die statistische Theorie beschreibt das beobachtete Kornwachstum des "final stage" des Sinterns zufriedenstellend, wobei der Stofftransport über die Korngrenze als geschwindigkeitsbestimmend angenommen und durch einen Geschwindigkeitskoeffizienten C_k ausgedrückt wird. Mit dieser Theorie ist es erstmals möglich, eine Kornwachstumshemmung durch einen Inhibitoreffekt quantitativ zu beschreiben. Für den in dieser Theorie angesetzten Inhibitoreffekt, der entsprechend $C_k = C_{k_0} \exp(-D/D_m)$ nach Gl.(20) eine Reduzierung der Wachstumsgeschwindigkeit bedingt, führt der Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu dem in Abb. 42 dargestellten Arrheniusplot von C_{k_0} .

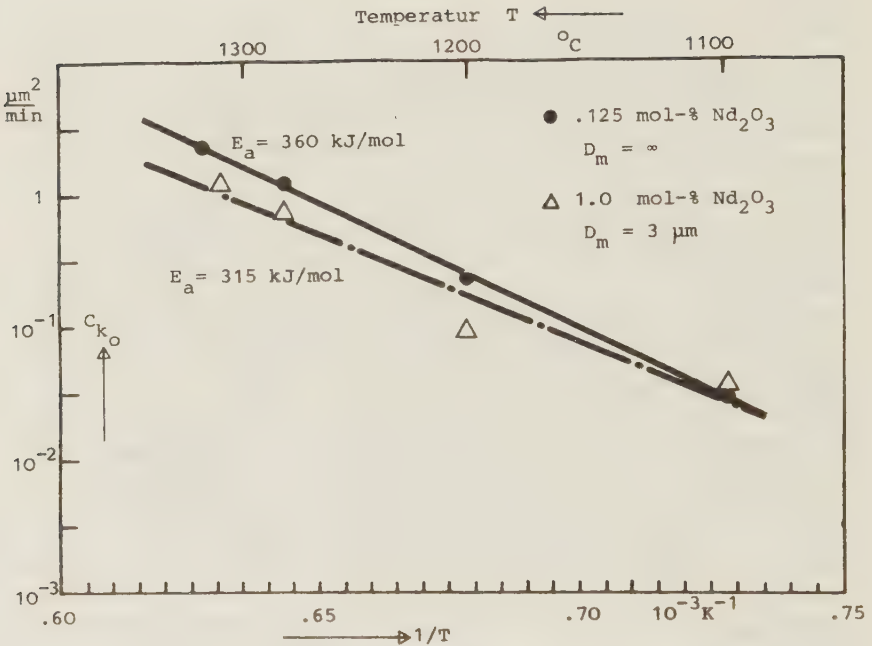


Abb. 42 : Arrheniusplot des Geschwindigkeitskoeffizienten C_{kO} für PZT dotiert mit .125 mol-% Nd_2O_3 (ohne Inhibitoreffekt) und 1 mol-% Nd_2O_3 (mit Inhibitoreffekt)

Für PZT mit .125 mol-% Nd_2O_3 wird somit ein Kornwachstum ohne Inhibitoreinfluß ($C_k = C_{kO}$ für $D_m = \infty$) ermittelt. Im Gegensatz dazu muß für das mit 1 mol-% dotierte PZT eine Inhibitorwirkung (mit $D_m = 3 \mu\text{m}$) berücksichtigt werden. Für beide Dotierungskonzentrationen werden jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit identische C_{kO} -Werte und identische Temperaturabhängigkeiten des C_{kO} bestimmt (Abb.42). Dies läßt darauf schließen, daß der Transport- bzw. Diffusionsmechanismus des Kornwachstums durch die Nd-Dotierung in seiner Art, bis auf eine Reduzierung der Geschwindigkeit, nicht verändert wird. Aus dem Arrheniusplot wird für dieses

Kornwachstum eine mittlere Aktivierungsenergie $E_a = 330$ kJ/mol errechnet. Haertling /55/ erhält bei der Untersuchung des Kornwachstums von heißgepreßtem PZT mit Bi_2O_3 -Dotierung eine Aktivierungsenergie $E_a = 400$ kJ/mol in der gleichen Größenordnung. Ein genauer Vergleich ist jedoch nicht möglich, da im Gegensatz zu dem durch Festkörperdiffusion gesteuerten Sintern des Nd-dotierten PZT bei einer Dotierung mit Bi_2O_3 ein Flüssigphasen-Sintern vorliegt.

Nach der Annahme der statistischen Kornwachstumstheorie wird die Inhibitorwirkung durch eine Anreicherung der Dotierungen, im vorliegenden Fall also des Neodyms, an der Korngrenze beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze des Kornvolumens verursacht. Auch bei anderen Dotierungsoxiden, wie Fe /37/, Bi /55/, Mn /56/, Nb /36/, Ta /36/ und La /36,39,57/, die eine ähnliche Hemmung des Kornwachstums von PZT zur Folge haben, wird eine Dotierungsanreicherung an den Korngrenzen und die davon verursachte Verringerung der Korngrenzenbeweglichkeit als Ursache des Inhibitormechanismus angesehen, wobei jedoch diese Annahme an der gesinterten Keramik nicht überprüft wird.

Für das untersuchte Nd-dotierte PZT ergaben eigene elektronenmikroskopische Analysen des Korngrenzenbereiches keinen Hinweis auf eine Nd-Anreicherung, was bereits die mit steigender Nd_2O_3 -Konzentration linear abnehmende Curie-Temperatur und die Schärfe des Curie-Peaks für mittlere Nd-Dotierungen (Abb. 40) vermuten ließen.

Abgesehen von einer nicht auszuschließenden geringen Konzentrationszunahme des Neodyms vom Korninneren zu den Korngrenzen hin, scheint der beobachtete Inhibitor-effekt somit auf andere im PZT vorliegende Ionenarten zurückzuführen zu sein, wobei auch Gitterfehlstellen in

Betracht gezogen werden müssen. Es läßt sich vermuten, daß in Analogie zu dem in /33,40/ vorgeschlagenen Verdichtungsmechanismus des PZT's durch Sauerstoffdiffusion, auch für dessen Kornwachstum Sauerstoffleerstellen von Bedeutung sind, da zwischen den Transportvorgängen der Verdichtung und des Kornwachstums bei dem vorliegenden Festkörpersintern eine nahe Verwandtschaft zu erwarten ist.

Nähere Aufschlüsse über den Kornwachstumsmechanismus des Nd-dotierten PZT's können detaillierte elektronenmikroskopische Analysen des Korngrenzenbereiches und weitere Anwendungen der statistischen Sintertheorie von H. J. Oel und G. Tomandl liefern.

5.3 Ausbildung der elektrischen Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften der untersuchten PZT-Keramiken mit Zusammensetzungen in der Nähe der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal hängen von der Breite und der Lage des Koexistenzgebietes dieser Phasengrenze ab.

Die Breite dieses Koexistenzgebietes wird bei der hier eingesetzten Präparationsmethode (Mixed-Oxide-Verfahren), die nur zu einer begrenzten Homogenisierung der Rohstoffkomponenten während des Reaktionsbrandes führen kann, vorwiegend durch Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung, insbesondere des Zr/Ti-Verhältnisses ($\Delta x(\text{ZrO}_2) = \pm 0.015$), bestimmt. Die beobachtete Zunahme der Phasengrenzscharfe während des Sinterns (Kap. 4.4.1.) und die damit verbundene Steigerung der elektrischen Eigenschaften muß deshalb auf eine Homogenisierungsreaktion zurückgeführt werden, die eine Reduzierung der chemischen Fluktuationen ($\Delta x(\text{ZrO}_2) = \pm 0.005$) bewirkt. Damit kann jedoch keine beliebig scharfe Phasen-

grenze erzielt werden, da die Zusammensetzungsfluktuationen zwar die Phasenkoexistenz stabilisieren können, aber nicht die eigentliche Ursache darstellen. Neueste Ergebnisse /27/ lassen vermuten, daß die Phasenkoexistenz durch romboedrische und tetragonale Bereiche, ähnlich den Domänen, im Inneren der PZT-Körner entsteht, die die elastische Energie und die Depolarisationsenergie reduzieren.

Die Lage der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal wird von der Nd_2O_3 -Dotierung stark beeinflusst. Ausgehend von undotiertem PZT mit $x(\text{ZrO}_2)=.53$, dessen elektrische Eigenschaften der rhomboedrischen Struktur entsprechen, wird mit steigender Nd_2O_3 -Konzentration ein zunehmend tetragonales Verhalten der Eigenschaften festgestellt. Dies ist einer Phasengrenzverschiebung um $\Delta x=.03$ in Richtung zunehmender ZrO_2 -Gehalte gleichzusetzen. Die Ursache bilden die durch den Nd-Einbau ausgelösten Veränderungen des Perowskitgitters. Durch die Substitution des Pb^{2+} -Ions durch das kleinere Nd^{3+} -Ion und die zum Ladungsausgleich notwendige Bildung von Pb-Leerstellen wird das Kristallgitter aufgelockert und die tetragonale Phase mit ihrer stärkeren spontanen Verzerrung stabilisiert.

Die von den Sinterbedingungen und der Neodym-Dotierung induzierten Veränderungen der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal haben wegen der dort auftretenden, steilen Maxima der Dielektrizitätskonstanten und des Kopplungsfaktors (Abb. 9) eine starke Veränderung dieser elektrischen Eigenschaften zur Folge und sind deshalb für die in der PZT-Keramik ausgebildeten Eigenschaftswerte bestimmend.

Für eine separate Untersuchung der Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Gefügeausbildung müssen deshalb PZT-Zusammensetzungen gewählt werden, die außerhalb des Phasengrenzeinflusses liegen.

5.4. Wirkungsweise der Neodym-Dotierung

Die Dotierung von Bleizirkonat-Titanat mit Neodym bewirkt eine Verlangsamung der Transportvorgänge der PZT-Mischkristallbildung (Kap. 4.1.3.), der Verdichtung im Hauptbereich (Kap. 4.2.3.) und des Kornwachstums im "final stage" des Sinterns (Kap. 4.3.). Diese, anscheinend grundsätzliche, geschwindigkeitshemmende Wirkung des Neodyms wird entsprechend den Ergebnissen der Kornwachstumsuntersuchungen vermutlich von einem Inhibitoreffekt der Korngrenzen verursacht.

Die oberhalb .125 mol-% Nd_2O_3 mit steigender Nd_2O_3 -Konzentration zunehmende Geschwindigkeitshemmung wird von einer wachsenden, für den Ladungsausgleich bei der Substitution des Pb^{2+} durch Nd^{3+} notwendigen Pb-Leerstellenbildung nach Gl.(26) begleitet, die sich anhand des PbO-Verlustes des PZT's beobachten läßt (Kap. 4.3.3.). Diesen scheinbaren Widerspruch zwischen der Geschwindigkeitshemmung der Diffusionsprozesse und der Erhöhung der Leerstellenkonzentration erklären Atkin und Fulrath /33/ dadurch, daß die von der Dotierung erzeugten Leerstellen an die Dotierungsionen mehr oder weniger fest gebunden sind (Dotierungsion-Leerstellen-Paar). Damit wird die freie Beweglichkeit der Leerstellen eingeschränkt und ihr Anteil am Stofftransport verringert. Eine mit der Dotierungszugabe wachsende Behinderung der Transportvorgänge muß allerdings wiederum auf eine Dotierungsanreicherung an den Korngrenzen zurückgeführt werden. Dieses Modell scheint deshalb auf das Nd-dotierte PZT nur begrenzt anwendbar zu sein, da nur eine geringe Konzentrationserhöhung des Neodyms an den Korngrenzen vorliegen kann.

Im Zusammenhang mit dem bereits erwähnten Verdichtungsmechanismus durch Sauerstoffdiffusion /33,40/ kann in Anlehnung an die Ergebnisse von Prisedskii, Gusakova und Klimov /40/ eine andere Deutung der Geschwindigkeitshemmung

durch die Nd-Dotierung gegeben werden. Die genannten Autoren finden bei der Dotierung von PZT mit La_2O_3 , das dem Nd_2O_3 nahe verwandt ist, eine ähnliche Behinderung der Sinterprozesse. Sie führen dies auf eine Verringerung der durch die intrinsische Fehlordnung des Bleizirkonat-Titanats nach dem Schottky-Typ (Pb- und O-Leerstellen) gegebenen Sauerstoffleerstellenkonzentration zurück, indem der für den Nd-Einbau notwendige Ladungsausgleich durch die Besetzung der O-Leerstellen mit O^{2-} -Ionen erfolgt. Dieser Einbaumechanismus kann jedoch wegen der auftretenden Massenverluste des Nd-dotierten PZT's durch Pb-Leerstellenbildung nur auf einen kleinen Anteil der Gesamtkonzentration des Neodyms übertragen werden. Geht man allerdings davon aus, daß der dotierungsbedingte Sauerstoffeinbau durch Diffusion über die Korngrenze erfolgt, so würde dies eine verminderte Sauerstoffleerstellenkonzentration im Korngrenzenbereich zur Folge haben und damit die Behinderung der Diffusionsvorgänge durch einen Inhibitormechanismus an den Korngrenzen erklären.

Diese mit steigender Neodym-Dotierung zunehmende Verringerung der Leerstellenkonzentration durch eine Sauerstoffanreicherung an den Korngrenzen kann in Übereinstimmung mit dem in der statistischen Kornwachstumstheorie angesetzten Inhibitoreffekt als eine mögliche Ursache der Inhibitorwirkung der Neodym-Dotierung angesehen werden. Damit wird auch verständlich, daß die analytischen Untersuchungen des Korngrenzenbereiches ohne Ergebnis bleiben, da Sauerstoffionen bzw. Sauerstoffleerstellen nicht nachweisbar sind.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Sinterverhalten von Neodym-dotiertem Bleizirkonat-Titanat (PZT) mit Zusammensetzungen nahe der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal anhand der Verdichtungs- und Kornwachstumsprozesse untersucht, sowie die Ausbildung der elektrischen Eigenschaften verfolgt.

Die PZT-Pulver wurden unter Verwendung hochreiner und feinkörniger ZrO_2 - und TiO_2 -Rohstoffe nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellt. Dabei wurde das Zr/Ti-Verhältnis, die Nd_2O_3 -Konzentration und der PbO-Gehalt variiert, wobei in den beiden erstgenannten Fällen den stöchiometrischen Zusammensetzungen ein PbO-Überschuß von 3 mol-% zugesetzt wurde. Die zu Tabletten gepreßten PZT-Pulver wurden dann bei 1100°C bis 1320°C mit Haltezeiten bis zu 20 h gesintert.

Die Untersuchung des Verdichtungsprozesses erfolgte durch die kontinuierliche Messung der linearen Schwindung der PZT-Rohlinge mittels eines Dilatometers und lieferte folgende Ergebnisse :

Die Verdichtung wird im Anfangsbereich ($< \text{ca. } 900^\circ\text{C}$) bei Anwesenheit eines PbO-Überschusses durch die Bildung einer PbO-reichen Schmelzphase, möglicherweise Bleisilicat, eingeleitet und beruht auf einem Umordnungsmechanismus. Im Hauptbereich ($> \text{ca. } 900^\circ\text{C}$) wird der Verdichtungs Vorgang, der nun durch Festkörperdiffusion gesteuert wird, bei unvollständig vorreagierten PZT-Pulvern von einem durch die restliche PZT-Mischkristallbildung verursachten Expansionseffekt überlagert.

Diese Expansion beruht auf einem Kirkendall-Effekt durch die gegenüber den Zr-Ionen höhere Diffusionsgeschwindigkeit der Ti-Ionen /51/. Für PZT mit geringer Nd-Dotierung (.125 mol-%) wird die Verdichtung durch das bereits bei niedrigen Temperaturen einsetzende starke Kornwachstum behindert (Poreneinschlüsse im Korninneren) und vorzeitig zum Stillstand gebracht.

Zur Untersuchung der Dotierungsabhängigkeit des Kornwachstums wurden isotherme Sinterungen durchgeführt und die Kreisdurchmesserverteilungen der Kristallitanschnitte des Gefügeanschliffes gemessen. Die von H. J. Oel und G. Tomandl entwickelte statistische Theorie des Kornwachstums /11-15/ wurde auf zwei unterschiedlich dotierte (.125 mol-% und 1 mol-% Nd_2O_3) PZT-Keramiken angewandt. Im einzelnen wurden folgende Resultate erhalten :

Mit steigender Nd-Dotierung tritt oberhalb .125 mol-% Nd_2O_3 eine zunehmende Hemmung des Kornwachstums auf, wobei stets ein normales Kornwachstum beobachtet wird. Die statistische Theorie des Kornwachstums läßt sich sowohl auf das unbehinderte Kornwachstum des mit .125 mol-% Nd_2O_3 dotierten PZT's als auch auf das stark gehemmte Kornwachstum des mit 1 mol-% Nd_2O_3 dotierten PZT's zufriedenstellend übertragen. Für beide Dotierungsfälle werden nahezu identische Geschwindigkeitskoeffizienten C_{k_0} und eine Aktivierungsenergie $E_a = 330 \text{ kJ/mol}$ ermittelt. Die wachstumshemmende Wirkung der Nd-Dotierung kann mit dem in der statistischen Kornwachstumstheorie angenommenen Inhibitoreffekt, der auf eine Dotierungsanreicherung an den Korngrenzen zurückgeführt wird und die Geschwindigkeit des Stofftransportes über die Korngrenzen reduziert, erstmals quantitativ beschrieben werden. Eine erhöhte Nd-Konzentration im Korngrenzenbereich konnte allerdings an den PZT-Proben nicht nachgewiesen werden.

Es ist vielmehr zu vermuten, daß der Inhibitoreffekt von einer Sauerstoffanreicherung (bzw. Sauerstoffleerstellenverringering) an den Korngrenzen verursacht wird. Damit könnte auch die grundsätzliche geschwindigkeitshemmende Wirkung der Nd-Dotierung erklärt werden, die neben dem Kornwachstum auch bei der PZT-Mischkristallbildung und dem Verdichtungsprozeß beobachtet wurde.

Bleizirkonat-Titanat-Keramik stellt den bedeutensten Vertreter der piezoelektrischen Materialien dar.

Abschließend wurde deshalb die Abhängigkeit der wichtigsten elektrischen Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante, Kopplungsfaktor, Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz) von den Sinterbedingungen und der Nd-Dotierung untersucht, was zu folgenden Ergebnissen führt:

Die elektrischen Eigenschaften werden vorwiegend vom Verlauf der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal bestimmt. Mit zunehmender Sinterdauer wird die Schärfe dieser Phasengrenze durch eine Reduzierung der präparationsbedingten Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung erhöht, was eine Steigerung der Eigenschaftswerte zur Folge hat. Die Nd-Dotierung bewirkt eine Verschiebung der Phasengrenze zu kleineren Zr/Ti-Verhältnissen durch eine Stabilisierung der tetragonalen Phase und damit ein tetragonaleres Verhalten der elektrischen Eigenschaften.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß Sinterverhalten und elektrische Eigenschaften und damit die Qualität der PZT-Keramik stark von der Nd-Dotierung beeinflußt werden können. Um eine gezielte Gefügeausbildung ermöglichen zu können, erscheint eine weitere Vertiefung des Verständnisses der Wirkungsweise der Neodym-Dotierung, insbesondere bezüglich der Verdichtungs- und Kornwachstumsprozesse, in zukünftigen Arbeiten erstrebenswert. Möglicherweise kann damit auch die Wirkung anderer Dotierungsoxide des PZT's aufgeklärt werden.

7. Variablenliste

A	Korngrenzfläche
A_i	Kontaktfläche einer Kugel r mit einer Kugel r_i
$A_t = \sum A_i$	Gesamtoberfläche der Kugel r
b	effektive Korngrenzendicke
$c_{\text{Dot.}}$	Dotierungskonzentration
C_k, C_{k_0}	Geschwindigkeitskoeffizient des Kornwachstums
C	Kapazität eines Kondensators
d	Dicke
d_E	Elektrodenabstand eines Kondensators
d_{ii}	piezoelektrische Ladungskonstante
D	Kugel(Korn)durchmesser
D_m	kritischer Kugel(Korn)durchmesser
E	Empfindlichkeit der Dilatometermessung
E_a	Aktivierungsenergie
f	Resonanzfrequenz
f'	Resonanzfrequenz bei 20°C
f_p	Parallelresonanzfrequenz
f_s	Serienresonanzfrequenz
f'_s	Serienresonanzfrequenz bei 20°C
F	Oberfläche
F_E	Elektrodenfläche eines Kondensators
G	freie Enthalpie
i	Index
I_i	Intensitätsmaximum eines Röntgenreflexes
$I(t)$	Zeitintegral der Momentbeziehung des Kornwachstums
j	Materialfluß des Kornwachstums

k	Proportionalitätskonstante
k_n, k_i	Umrechnungsfaktoren für die Momente R_n und M_n
k_p	planarer Kopplungsfaktor
l_0	Anfangslänge der Dilatometerprobe bei Raumtemperatur
$\Delta l_{Al_2O_3}$	Längenänderung von Al_2O_3 bezüglich l_0
Δl_H	Längenänderung der Probenhalterung
Δl_m	gemessene Längenänderung
Δl_p	Längenänderung der Dilatometerprobe
M_n	n-tes Moment von $p(D, t)$
M'_n	n-tes Moment von $p(r, t)$
n	Exponent, Index
N	Anzahl der gemessenen Körner (Kristallite)
N_0	Gesamtanzahl der gemessenen Körner (Kristallite)
$p(r, t)$	Häufigkeitsverteilung der Kugel(Korn)radien
$p(D, t)$	Häufigkeitsverteilung der Kugel(Korn)durchmesser
P_i	Intensitätsverhältnis der Röntgenreflexe
P_r	remanente Polarisierung
P_s	spontane Polarisierung
$q(\delta, t)$	Häufigkeitsverteilung der Kreisdurchmesser δ der Korn(Kristallit)anschnitte des Gefügeanschliffes
$q_k(\delta, t)$	korrigierte Häufigkeitsverteilung von $q(\delta, t)$
r, r_i	Kugel(Korn)radius
r_k	mittlere Korngrenzendicke
r_m	kritischer Kugel(Korn)radius
r_0	Gleichgewichtsradius für den $dr/dt = 0$
R_n	Momente von $q(\delta, t)$ bzw. $q_k(\delta, t)$
s_{ii}^E	Elastizitätskoeffizient bei konstantem elektrischen Feld
S	Schwindung

t, t_s	Zeit, Haltezeit, Sinterdauer
t_u	Haltezeit beim Reaktionsbrand
T, T_s	Temperatur, Sintertemperatur
T_C	Curie-Temperatur
T_{kf}	Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz
T_u	Reaktionstemperatur beim Reaktionsbrand
$U(T)$	Spannungswert der Dilatometermessung
V	Volumen
V_m	Molvolumen
x	ZrO_2 -Konzentration
y	Nd_2O_3 -Konzentration
z	PbO-Gehalt
$\alpha_{Al_2O_3}$	Ausdehnungskoeffizient von Al_2O_3
γ_F	spezifische Oberflächenenergie
γ_G	spezifische Korngrenzflächenenergie
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	ϵ des Vakuums = elektrische Feldkonstante
$\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$	relative Dielektrizitätskonstante
ϵ_{33}^T	Dielektrizitätskonstante bei konstanter mechanischer Spannung
u_k	Transportkonstante des Kornwachstums
ρ_0	Dichte der Rohlinge (Rohdichte)
$\rho_{theo.}$	theoretische Dichte (Röntgendichte)
ρ_s	Dichte der Keramik (Sinterdichte)
ϕ	Durchmesser

8. Literaturverzeichnis

- /1/ Curie J., Curie P., Bull. Soc. Mineral. de France, 3, 90-93 (1880)
- /2/ Valasek J., Phys. Rev., 17, 422-3 (1921)
- /3/ Diekstall K., Elektronik, 6, 79-83 (1982)
- /4/ Oel H. J., Tomandl G., Das Sintern in der Keramik, Skriptum Inst. f. Werkstoffwissenschaften III, Erlangen (1983)
- /5/ Kuczynski G. C., Bull. Am. Phys. Soc., 23 (7), 25 (1948),
Trans. AIME., 185, 169 (1949),
J. Appl. Phys., 21, 632 (1950)
- /6/ Kingery W. D., J. Appl. Phys., 30 (3), 301-6 (1959),
Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., Introduction to
Ceramics, Wiley a. Sons, New York (1960)
- /7/ Coble R. L., J. Appl. Phys., 32 (5), 787-799 (1961),
J. Am. Ceram. Soc., 41, 56 (1958),
Proceed. 3rd Int. Mat. Symp. "Ceramic
Microstr.-Their Analysis, Significance
and Production", June 13-16, 658-680 (1966)
- /8/ Johnson L., Cutler J., J. Am. Ceram. Soc., 46, 541 (1963)
- /9/ Wagner C., Z. Elektrochemie, 65, 581-91 (1961)
- /10/ Lifshitz I. M., Sloyzov V. V., Phys. Chem. Solids, 19, 35 (1961)
- /11/ Oel H. J., Sintern u. Kristallwachstum am Beispiel
höchstschmelzender Oxide, Habilitationsschrift, Univ.
Würzburg (1963)
- /12/ Oel H. J., Crystal Growth in Ceramic Powders, Materials
Science Research, Plenum Press, 4, 249-272 (1969)
- /13/ Tomandl G., Theorie des Sinterns und Charakterisierung
von Pulvern und Gefügen keramischer Materialien,
Habilitationsschrift, Univ. Erlangen-Nürnberg (1977)
- /14/ Tomandl G., Science of Ceramics, 9, 158-167 (1977)
- /15/ Tomandl G., Statistical Theory of Particle Growth in
Crystalline Ceramics without Liquid Phase, Proceed.
5th Int. Conf. "Sintering and Related Phenomena",
Notre Dame, 61-75 (1979)

- /16/ Hillert M., Acta Metallurgica, 13, 227-238 (1965)
- /17/ Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H., Piezoelectric Ceramics, Academic Press, New York (1971)
- /18/ Isupov V. A., Sov. Phys. Solid State, 12, 1084-88 (1970)
- /19/ Ari-Gur P., Benguigui L., Solid State Communications, 15, 1077-79 (1974)
- /20/ Hanh L., Uchino K., Nomura S., Jap. J. Appl. Phys., 17 (4), 637-641 (1978)
- /21/ Wersing W., Ferroelectrics, 7, 163-165 (1974)
- /22/ Takahashi H., et al., Solid State Communications, 24, 769-772 (1977)
- /23/ Kala T., Phys. Stat. Sol.(a), 78, 277-282 (1983)
- /24/ Takahashi H., J. Am. Ceram. Soc., 65 (10), 515-19 (1982)
- /25/ Thomann H., Wersing W., Ferroelectrics, 40, 189-202 (1982)
- /26/ Wersing W., Ferroelectrics, 37, 611-14 (1981)
- /27/ Wersing W., Proceed. "Electroceramic Conf.", Bruxelles, (1983) noch nicht veröffentlicht
- /28/ Härdtl K. H., Rau H., Solid State Communications, 7, 41-45 (1969)
- /29/ Fulrath R. M., Holman R. L., J. Appl. Phys., 44 (12), 5227-36 (1973)
- /30/ Ikeda T., Fushimi S., J. Am. Ceram. Soc., 30 (3), 129-32 (1967)
- /31/ Webster A. H., MacDonald R. C., Bowmann W. S., J. Can. Ceram. Soc., 34, 97-102 (1965)
- /32/ Kingon A. I., Clark J. B., J. Am. Ceram. Soc., 66 (4), 253-260 (1983)
- /33/ Atkin R. B., Fulrath R. M., J. Am. Ceram. Soc., 54 (5), 265-270 (1971)
- /34/ Chaing S., Nishoika M., Fulrath R. M., Pask J. A., Am. Ceram. Soc. Bull., 60 (4), 484-489 (1981)
- /35/ Haertling G., Am Ceram. Soc. Bull., 43 (12), 875-879 (1964)
- /36/ Kulcsar F., J. Am. Ceram. Soc., 42 (1), 49-51 (1959), J. Am. Ceram. Soc., 42 (7), 343-349 (1959)
- /37/ Weston T. B., Webster A. H., McNamara V. M., J. Am. Ceram. Soc., 52 (5), 253-257 (1969)

- /38/ Wolfram G., Ber. Dt. Keram. Ges., 55 (7), 365-67 (1978)
- /39/ Iyomura S., Matsuyama I., Toda G., J. Am. Ceram. Soc., 64 (3), C55-57 (1981)
- /40/ Prisedskii V. V., Gusakovà L. G., Klimov V. V., Neorg. Mat., 12 (11), 1995-1999 (1976)
- /41/ Tomandl G., DFG-Abschlußbericht, Vergleich v. Theorie u. Experiment b. Sintern v. Oxiden m. geringen Zusätzen, TO70/4
- /42/ Tomandl G., Ber. Dt. Keram. Ges., 48 (5), 222-25 (1971)
- /43/ Oel H. J., Ber. Dt. Keram. Ges., 43 (10), 624-631 (1966)
- /44/ IEEE Standards of Piezoelectricity ANSI/IEEE, 176 (1978), Proc. IRE 49, 1161-69 (1961)
- /45/ VIBRIT, Broschüre u. Datenblatt, Siemens AG., Best. Nr. N-281/5035 u. 5036
- /46/ Sasaki H., Matsuo Y., J. Am. Ceram. Soc., 48 (6), 289-91 (1965)
- /47/ Biggers V. J., Hankey L. D., J. Am. Ceram. Soc., 64 (12), C172-73 (1981)
Biggers V. J., Kingon A. I., Hiremath B. V., J. Am. Ceram. Soc., 66 (11), 790-93 (1983)
- /48/ Pask J. A., Fulrath R. M., Chandratreya S. S., J. Am. Ceram. Soc., 64 (7), 422-25 (1981)
- /49/ Kingon A. I., Clark J. B., Terblanché P. J., Ceramics International, 8 (3), 108-14 (1982)
- /50/ Biggers V. J., Venkataramani S., Ferroelectrics, 37, 607-10 (1981)
- /51/ Fulrath R. M., Chandratreya S. S., Nakamura Y., Ceramurgia International, 6 (2), 57-60 (1980)
- /52/ Ott W. R., McLaren M. G., J. Am. Ceram. Soc., 53 (7), 375 (1970)
- /53/ Beddow J. K., Meloy T. P., Testing and Characterization of Powders and Fine Particles, Heyden a. Sons, Rheine (1980)
- /54/ Thomann H., Z. angew. Phys., 20 (6), 554-59 (1966)
- /55/ Härtling G. H., J. Am. Ceram. Soc., 49 (3), 113-18 (1966)

- /56/ Wersing W., Ferroeletrics, 12, 143-45 (1976)
- /57/ Härtdl K. H., Härtdl K. C., Ber. Dt. Keram. Ges.,
47 (10), 687-91 (1970)
- /58/ Handbook of Chemistry and Physics, 56 (1975/76),
CRC Press, Cleveland (Ohio)

Danken möchte ich

Herrn Prof. Dr. H. J. Oel und Herrn Dr. H. Thomann
für die Anregung der vorliegenden Arbeit und die
Möglichkeit die Untersuchungen im Forschungslaboratorium
der Siemens AG - München durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. G. Tomandl für die wertvollen und
umfassenden Diskussionen, besonders der sintertheoretischen
Aspekte, und die Bereitstellung verschiedener Rechenprogramme.

besonders herzlich Herrn Wersing und Herrn Dr. Lubitz,
die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen und
durch ihr engagiertes Interesse meine Arbeit förderten.

allen Mitarbeitern der Abteilung AMF 2 des Forschungs-
laboratoriums der Siemens AG - München für ihre
Hilfsbereitschaft bei den experimentellen Arbeiten.

L E B E N S L A U F

- 08.09.1952 geboren in Schwarzenbach/Saale als Sohn von
Hans Roßner und dessen Ehefrau Inge, geb. Krause
- 1959 - 63 Volksschule Schwarzenbach/Saale
- 1963 - 73 Schiller-Gymnasium Hof/Saale
- 08.06.1973 Reifeprüfung
- 1973 - 74 Wehrdienst
- 1974 - 80 Studium der Werkstoffwissenschaften an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen/
Nürnberg
- 01.04.1980 Diplomhauptprüfung
Diplomarbeit am Institut für Werkstoffwissen-
schaften, Lehrstuhl III (Glas und Keramik):
"Untersuchung der paramagnetischen Zentren
in amorphen Kohlenstofffilmen mittels
Elektronenspin-Resonanz"
- 1980 Beginn der vorliegenden Dissertationsarbeit
in den Forschungslaboratorien der Siemens AG
unter der Betreuung von Prof. Dr. G. Tomandl,
Institut für Werkstoffwissenschaften,
Lehrstuhl III (Glas und Keramik)

